

Albert LERMUSIAUX

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES  
PROFESSEUR AGRÉGÉ  
DE L'UNIVERSITÉ

---

**ÉTUDE AUX RAYONS X  
DE LA  
STRUCTURE DES CHARBONS**

---

1956

CENTRE de DOCUMENTATION  
du  
**C.N.R.S**

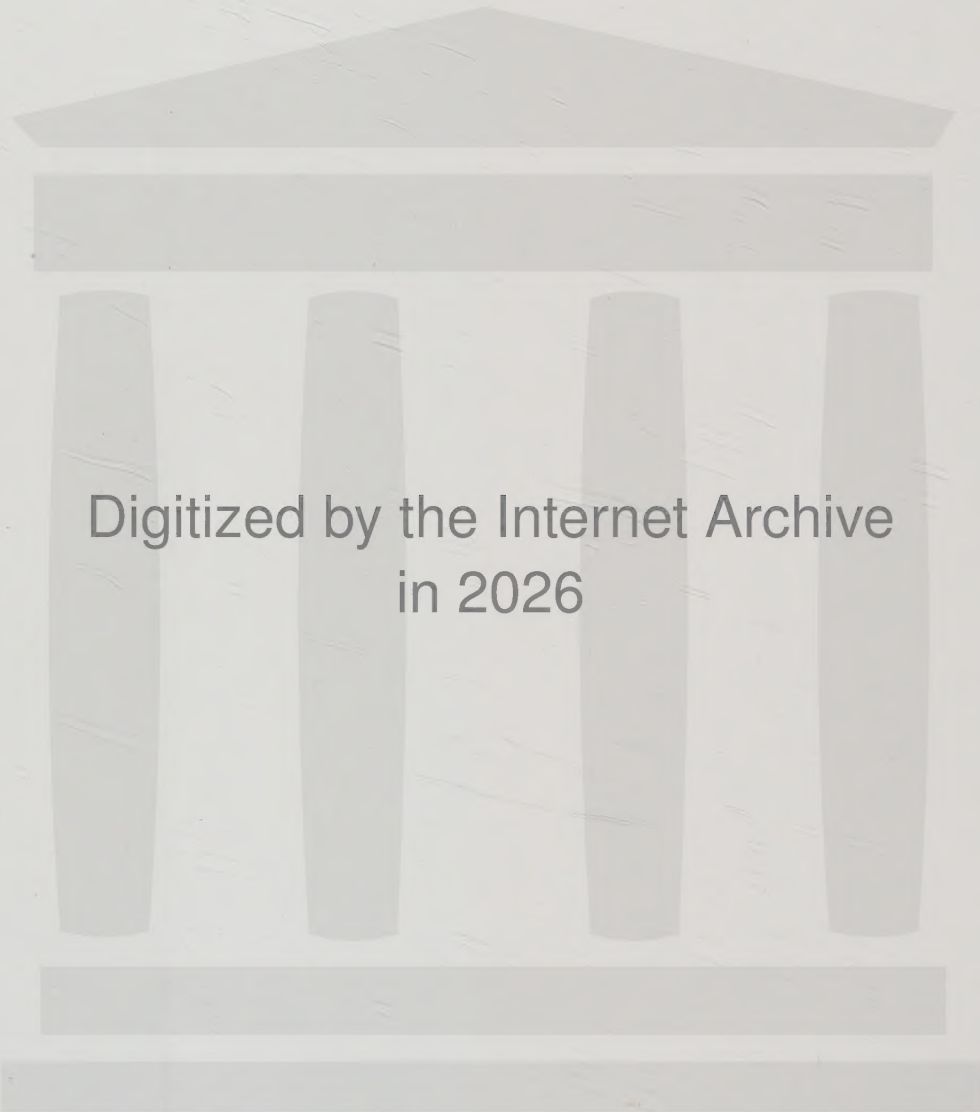
16, rue Pierre Curie - PARIS V<sup>e</sup>

---

1959







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555825\\_0053](https://archive.org/details/IA41555825_0053)

**ÉTUDE AUX RAYONS X  
DE LA  
STRUCTURE DES CHARBONS**

---

# FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen . . . . J. PERES

|               |                                   |                |                                 |
|---------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------------|
| G. JULIA      | T Anal. sup. & Algèbre sup.       | L'HERITIER     | T Génétique                     |
| E. DARMOIS    | T Enseignement de Physique        | GRIVET         | T Radioélectricité              |
| FOCH          | T Méc. phys. et Expérimentale     | PONCIN         | T Mécanique des fluides         |
| PAUTHENIER    | T Electrotechnique générale       | THIRY          | T Mécanique appliquée           |
| DE BROGLIE    | T Théories physiques              | DUBREIL        | T Arith. & théor. des nombres   |
| JOB           | T Chimie générale                 | QUELET         | T Chimie organique              |
| PRENANT       | T Anatomie & Histol. comparées    | CAGNIARD       | T Géophysique appliquée         |
| GARNIER       | T Géométrie supérieure            | CHAMPETIER     | T Chimie macromoléculaire       |
| PERES         | T Mécanique des fluides & appl.   | CUVILLIER      | T Géol. struct. & Géol. Appl.   |
| LAUGIER       | T Physiologie générale            | JUNG           | T Pétrographie                  |
| M. CURIE      | T Physique (P.C.B.)               | TRILLAT        | T Microscopie et diffraction    |
| BARRABE       | T Géol. struct. & Géol. appliquée |                | électronique                    |
| G. DARMOIS    | T Calc. des prob. & Phys. Math.   | WIEMANN        | T Chimie organ. structurale     |
| J. BOURCART   | T Géogr. Phys. & Géol. dynam.     | JACQUINOT      | T Spectrosc. et Phys. Céleste   |
| PLANTEFOL     | T Botanique                       | VASSY          | Physique de l'atmosphère        |
| GRASSE        | T Evol. des êtres organisés       | DESTOUCHES     | Théories physiques              |
| PREVOST       | T Chimie organique                | M. PRUVOST     | T Géologie                      |
| BOULIGAND     | T Appl. de l'analyse à la Géom.   | AMIEL          | T Chimie (P.C.B.)               |
| CHAUDRON      | T Chimie appliquée                | HOCART         | T Minéralogie                   |
| WYART         | T Minéralogie                     | J.P. MATHIEU   | T Physique (P.C.B.)             |
| TEISSIER      | T Zoologie                        | COUTEAUX       | T Biologie animale (P.C.B.)     |
| MANGENOT      | T Biologie Végétale               | MAY            | Biologie animale (P.C.B.)       |
| P. AUGER      | T Physique quantique & Relat.     | CHOQUET        | T Calc. diff. & Intégral        |
| MONNIER       | T Physiologie des fonctions       | FELDMANN       | Biologie (P.C.B.)               |
| PIVETEAU      | T Géologie                        | GUINIER        | T Physique (P.C.B.)             |
| ROCARD        | T Physique (E.N.S.)               | JOST           | T Biologie (P.C.B.)             |
| H. CARTAN     | T Mathématiques (E.N.S.)          | FORTET         | T Calc. des probabilités        |
| LAFFITTE      | T Chimie générale                 | SCHWARTZ       | T Méth. Mathém. de la Phys.     |
| FAVARD        | T Mécanique générale              | CHOUARD        | T Physiologie végétale          |
| COULOMB       | T Physique du Globe               | MALAVARD       | T Aviation                      |
| Mlle COUSIN   | T Biologie animale (P.C.B.)       | BRELOT         | T Calcul différentiel           |
| CHRETIEN      | T Chimie minérale                 | NORMANT        | T Chimie (P.C.B.)               |
| P. DRACH      | T Zoologie                        | BENARD         | T Chimie (P.C.B.)               |
| KASTLER       | T Physique                        | BUVAT          | T Botanique (E.N.S.)            |
| EPHROSSI      | T Génétique                       | DUGUE          | T Statistiques mathématiques    |
| WURMSER       | T Biol. Physico-chimique          | GELOSO         | Chimie (S.P.C.N.)               |
| RIVIERE       | T Géologie (S.P.C.N.)             | SOULAIRAC      | T Psychophysiologie             |
| GAUTHERET     | T Biologie végétale (P.C.B.)      | ULRICH         | T Physiologie végétale          |
| LUCAS         | T Recherches physiques            | MARECHAL       | T Optique théor. et appl.       |
| A. THOMAS     | T Biologie cellulaire             | KIRRMANN       | T Théories chimiques            |
| ARNULF        | T Optique appliquée               | CHADEFAUD      | Botanique                       |
| M. MORAND     | T Physique                        | DESTRIAU       | Physique (M.P.C.)               |
| SOLEILLET     | T Physique                        | Mlle LE BRETON | Physiologie générale            |
| FORTIER       | T Méc. expér. des fluides         | SALEM          | Mathématiques générales         |
| DANJON        | T Astronomie                      | LELONG         | T Mathématiques générales       |
| FROMAGEOT     | T Chimie biologique               | DEVILLERS      | Anat. & Histol. comparées       |
| LAPORTE       | T Phys. génér. et radioactivité   | EHRESMANN      | T Topologie algébrique          |
| JANET         | T Méc. anal. & Méc. céleste       | FRANCON        | Physique (M.P.C.)               |
| PETIT         | T Biologie maritime               | GIANGEAUD      | T Géographie physique et Géolo- |
| QUENEY        | T Météor. & dyn. atmosphér.       |                | gie dynamique                   |
| GALLIEN       | T Embryologie                     | GODEMENT       | T Mathématiques (M.P.C.)        |
| EICHHORN      | T Biologie Végétale (P.C.B.)      | PISOT          | T Calcul des probabilités       |
| DE CUGNAC     | Biologie Végétale (P.C.B.)        | ROCH (E.)      | Géologie                        |
| Mlle CAUCHOIS | T Chimie physique                 | SCHATZMANN     | Astrophysique                   |
| THELLIER      | T Physique du Globe               | TERMIER        | T Paléontologie stratigraphique |
| AUDUBERT      | T Electrochimie                   | ZAMANSKY       | T Mathématiques générales       |

Secrétaire Général . . . . C. MONIER

Série A , n° 2996

N° d'ordre 3868

---

# THÈSES

présentées

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES -SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert LERMUSIAUX

Professeur agrégé de l'Université

---

**1<sup>re</sup> THÈSE**    ÉTUDE aux RAYONS X de la STRUCTURE des CHARBONS.

**2<sup>e</sup> THÈSE**    Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27-4-56 devant la Commission d'examen .

MM.    WYART \_\_\_\_\_ Président.

LAVAL \_\_\_\_\_

PRUVOST \_\_\_\_\_

} Examineurs.





A la mémoire de mon père

Gabriel LERMUSIAUX

qui fut chef de fabrication dans les  
fours à coke, et inventa le sécheur  
industriel à rouleaux.



# INTRODUCTION

Il semble que le charbon ait été connu et utilisé comme combustible en Chine depuis la plus haute antiquité. En Europe son extraction ne remonte guère qu'aux environs de l'an mil (mines de Zwickau en Saxe). Jusqu'au 18ème siècle le bois lui est préféré, même dans les hauts fourneaux, et ce n'est qu'en 1735 que Darbay, en Angleterre, utilise la houille pour en faire du coke. La chaleur nécessaire à la carbonisation était fournie par la combustion des produits volatils et d'une partie du charbon (four à ruche). Il faut attendre le 19ème siècle pour assister à la récupération des produits de distillation de la houille (hydrocarbures légers et goudrons). Au vingtième siècle la découverte du pétrole porte un coup sensible aux industries charbonnières, la valeur du charbon en tant que combustible diminue, mais, peu à peu, le charbon reprend une place prépondérante sur le marché mondial; c'est, en effet, sous forme de coke métallurgique, le réducteur industriel par excellence; la transformation du charbon en coke donne des produits chimiques importants qui permettent la fabrication du gaz d'éclairage, d'engrais, de matières colorantes et, depuis quelques années, de pétroles synthétiques et de matières plastiques (buna et nylon). L'industrie métallurgique et l'industrie de carbonisation sont étroitement liées, et l'importance de la première, malgré la concurrence (encore bien faible d'ailleurs) des métaux légers et des plastiques ne cesse de croître. Ce phénomène est dû au fait que la fabrication des métaux légers comme des plastiques nécessite une grande quantité d'acier sous forme d'usines, de machines, d'outils. Par ailleurs l'influence des aciers spéciaux (aciers inoxydables, par exemple) se développe chaque jour davantage. Cependant tous les charbons ne sont pas cokéfiabiles et c'est malheureusement le cas d'une grande partie des charbons français. En 1938 la France importait 30 % de son coke et près de la moitié des fines à coke traitées dans les cokeries françaises. Au total 63 % du coke utilisé venait de l'étranger. La sidérurgie lorraine, pourtant à proximité du bassin houiller lorrain, n'utilisait, à cette époque, que 7 % de charbon d'origine locale. La transformation en coke de charbons actuellement non cokéfiabiles peut-elle être rendue possible, tout au moins dans certains cas? De nombreuses études théoriques et pratiques ont été faites sur cette question industrielle d'un intérêt primordial. Elles ont été poussées très loin, et par différentes techniques une partie du charbon lorrain est maintenant cokéfiée. Les Houillères de Lorraine viennent de mettre en service une nouvelle batterie de 41 fours qui portera la capacité de la cokerie de Carling (la plus importante de France) à près de 3.500 tonnes de charbon carbonisé par jour. Avant la guerre de 1939 cette cokerie ne produisait, par jour, que 600 tonnes d'un coke à usage domestique. Celui qui est fabriqué actuellement peut être utilisé en sidérurgie et il est produit à partir d'une pâte à 70 % de fines lorraines. D'autres techniques que nous signalerons par la suite ont été mises en oeuvre à Thionville (technique Sovaco) et surtout dans la station expérimentale de Mariénau. En ce qui concerne les cokeries des charbonnages du Nord il n'y a pas eu augmentation des possibilités de cokéfaction mais contraction des moyens sur un plan petit nombre d'unités, la capacité totale de cokéfaction restant limitée par la quantité des fines cokéfiabiles extraites.

En 1952, avec un taux de marche notablement plus élevé qu'en 1938, le degré de dépendance envers l'étranger était tombé de 63 % à 57 %.

La commission de modernisation des houillères a estimé, il y a quelques années, les réserves françaises à 10 milliards de tonnes avec la répartition suivante:

|                                                                       |        |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|
| - anthrac. et maigres ( - de 13 % de mat. volatiles)                  | 17,7 % |
| - demi-gras . . . . . ( 13 à 18% de mat. volatiles)                   | 6,4 %  |
| - 3/4 gras et gras<br>(à coke métall.). (18 à 26 % de mat. volatiles) | 10,1 % |
| - flambants . . . . . ( + de 26 % de mat. volatiles)                  | 65,2 % |

Les cloisons ainsi établies ne sont certes pas étanches, la pratique des mélanges permet, comme nous l'avons vu, de cokéfier certains charbons demi-gras ou riches en matières volatiles, et de porter ainsi à 15 % des réserves totales l'évaluation des réserves de charbon à coke. Cette évaluation rapide montre néanmoins, dans l'état actuel de la question, la modicité des ressources françaises en charbons utilisables pour la sidérurgie, modicité bien regrettable dans un pays riche en minerai de fer.

Il faut d'ailleurs remarquer que le processus de la transformation du charbon en coke est encore inconnu malgré tous les travaux entrepris sur ce sujet. Cette question théorique résolue on pourra déduire de mesures simples toutes les possibilités de carboniser seul ou non n'importe quel mélange.

Le but de notre travail a été de suivre par rayons X les transformations qui s'opèrent lorsque l'on chauffe des charbons d'origines diverses.

Nous avons contrôlé en partie les résultats par des mesures de résistivité et de dilatométrie, mesures que nous devons à l'obligeance du Directeur des laboratoires de l'office de répartition des combustibles pour l'industrie sidérurgique (O.R.C.I.S.), Monsieur RIEFFEL.

Nous avons pu tirer, dans d'excellentes conditions, tous les radiogrammes dans les laboratoires des Houillères du Nord et du Pas de Calais à Douai. Ces laboratoires sont plus spécialement destinés aux recherches médicales sur la silicose mais ils sont très bien outillés du point de vue rayons X. J'ai pu y travailler avec toutes les facilités désirables avec l'Ingénieur Physicien: Monsieur QUINOT, directeur des laboratoires de physique.

Je dois remercier tout spécialement Monsieur CHATELET, Doyen de la Faculté des Sciences de Paris, et Monsieur PRUVOST, Professeur de Géologie à la Sorbonne, qui, en 1952, m'ont permis d'obtenir les autorisations nécessaires de la Faculté et de la Direction des Houillères du Nord et du Pas de Calais.

Monsieur LAVAL, Professeur de Physique théorique au Collège de France a bien voulu accepter de diriger mes travaux. Il ne m'a pas ménagé ses conseils, ses critiques bienveillantes, ses encouragements et, j'oserai dire, sa sympathie. Je suis heureux de pouvoir lui offrir l'expression de ma vive et très respectueuse reconnaissance.

Je remercie également Monsieur WYART, qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et accepter la présidence de mon jury de thèse.

## FORMATION des CHARBONS

L'origine végétale de la houille est admise depuis très longtemps. Les lignites présentent fréquemment à l'oeil nu des fragments de végétaux; dans les charbons gras l'examen microscopique révèle des tissus cellulaires, des spores, des grains de résine. Dans les anthracites les débris végétaux sont rarement décelables. Comment se sont formés les charbons? Du point de vue chimique comme du point de vue géologique nous sommes réduits à des hypothèses. On admet généralement que les végétaux ont d'abord formé la tourbe, phénomène que nous observons encore actuellement, et que cette tourbe s'est graduellement transformée en lignite, le lignite en charbon gras, le charbon gras en charbon maigre et en anthracite. Les anthracites représenteraient la transformation maximale, les lignites étant au contraire les charbons les moins évolués. La tourbe n'est pas une houille mais seulement l'état initial de la formation de celle-ci.

Les géologues ont longtemps hésité avant de préciser le mode de formation des couches de charbon. Fayol, en 1887, a présenté la théorie des deltas. Cette théorie, à peu près complètement abandonnée aujourd'hui, eut le mérite de susciter des discussions passionnées et de faire entreprendre de multiples recherches, recherches qui ont ruiné la théorie de Fayol, mais ont permis l'élaboration d'hypothèses fécondes. D'après Fayol, les arbres arrachés aux forêts par les grands fleuves se seraient accumulés dans les deltas de ceux-ci, accompagnés d'une multitude d'alluvions et de débris grossiers dispersés. Une certaine classification se serait néanmoins opérée par lévigation, les matières minérales plus denses se déposant en premier lieu. Les recherches effectuées en vue de défendre ou d'infirmier cette théorie ont montré que dans presque tous

les cas, les dépôts s'étaient formés lentement en eaux calmes et d'une manière discontinue. On trouve en effet dans certains dépôts des arbres entiers fossilisés dans la position verticale. La théorie dite de l'autochtonie, à laquelle s'est rallié en particulier Potonié, explique de façon satisfaisante ces observations. Les dépôts se seraient formés sur place d'une façon analogue à celle que l'on observe actuellement dans les marais. Les débris végétaux ne peuvent s'accumuler que s'ils se trouvent dans l'eau à l'abri de l'air qui les détruirait rapidement. Au-dessus de ces débris la couche végétale vivante et aérée se reforme constamment et le stade de tourbification se poursuit jusqu'au moment où les dépôts minéraux forment sur le lit végétal une couche suffisamment épaisse pour déclencher un phénomène nouveau: la carbonisation. Duparque a remarqué que dans un dépôt le charbon était d'origine homogène suivant une verticale, mais que, suivant une couche horizontale, on observait des différences sensibles dans sa composition. Ces observations l'ont amené à imaginer une synthèse harmonieuse des théories de transport et de l'autochtonie. Il y aurait eu fossilisation sur place pour les matières organiques importantes (troncs d'arbres, tiges) et transport vers le large des cuticules puis des spores d'où descendront les cannel coals.

La théorie de la subsidence due à P. Pruvost complète le schéma de Duparque et les théories de l'autochtonie.

"Depuis longtemps on a perçu que l'accumulation de dépôts houillers impliquait un affaissement du sol de la cuvette sédimentaire. Il y a en effet dans ces bassins de 1.000 à 3.000 mètres de terrains houillers accumulés

avec alternances de sols de forêts émergées et d'invasions lacustres ou marines. Cela indique que la surface du sol était maintenue aux environs (au-dessus ou au-dessous) d'une altitude moyenne toujours la même, voisine du niveau de la mer dans les bassins paraliques. Par conséquent pour loger 3.000 mètres de sédiments dans une cuvette où la profondeur de l'eau est faible il faut que le fond de la cuvette se soit enfoncé d'autant. L'étude de détail du terrain houiller a précisé le mécanisme de cet affaissement".

Le dépôt végétal s'étant formé, comment pouvons-nous imaginer la carbonisation, c'est-à-dire sa transformation en charbon? L'étude chimique de ces questions ne date guère que d'une trentaine d'années et le problème est loin d'être résolu.

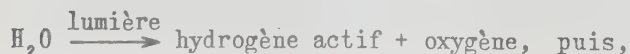
Les végétaux actuels ont, en moyenne, la composition suivante: eau 70 %, matières organiques 28 %, matières minérales 2 %. En ce qui concerne la matière organique l'analyse élémentaire, menée suivant les procédés classiques, donne les pourcentages suivants: carbone 50 %, hydrogène 6 %, oxygène 40 %, azote 4 %.

Cette matière organique provient initialement de la synthèse chlorophyllienne qui d'après Berthelot se traduirait par le schéma



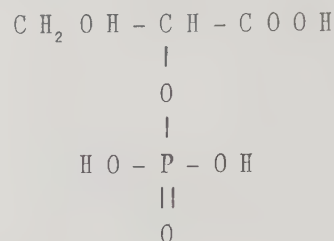
Cette réaction serait catalysée par les radiations vertes du spectre solaire mais il n'a pas été possible jusqu'à présent de la réaliser au laboratoire. Elle supposerait donc des catalyseurs organiques singulièrement actifs, la réaction s'effectuant à froid. Récemment (Calvin 1949) en se servant des carbones 11 et 14 et de l'oxygène 18 on a montré que la photosynthèse était un complexe de réactions photochimiques et de réactions à l'obscurité.

Sous l'effet de diastases inconnues et de la chlorophylle on aurait d'abord:



à l'obscurité, réduction du gaz carbonique et dégagement d'oxygène (venant de l'eau autant que du gaz carbonique).

Le premier stade de l'incorporation du carbone dans les plantes serait la formation de l'acide phospho 2 glycérique :



La matière organique des végétaux évoluerait ensuite pour donner la cellulose dont on a longtemps représenté la formule par  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , alors qu'il s'agit en réalité de macromolécules monodimensionnelles avec liaisons dans l'espace par chélation. Cette substance organique peut également, par un autre processus, donner des substances à structure aromatique qui constituent la lignine, l'écorce et certaines réserves alimentaires.

Bergius en 1913 a imaginé une série de réactions expliquant la formation de la houille à partir de la cellulose mais Fischer et Schrader en 1921 ont avancé que la cellulose était en réalité détruite par l'activité bactérienne et que la carbonisation se produisait uniquement à partir des composés à structure aromatique en passant par les stades acides humiques (solubles dans les alcalis à froid), substances humiques (solubles dans les alcalis à chaud), substances humiques de 2ème catégorie (non solubles dans les alcalis à chaud), et houilles. L'intérêt de cette nouvelle théorie est qu'elle est corroborée par les conclusions de Potonié basées sur l'analyse botanique des flores des tourbières.

Sous quelles influences se produit la carbonisation?

Certains géologues ont insisté sur l'in-

fluence de la pression qui peut être statique, c'est-à-dire causée par le poids des sédiments eux-mêmes, ou dynamique (pression des plissements). La teneur en matières volatiles des houilles diminue généralement avec la profondeur: c'est la loi de Hilt. Par contre les pressions de plissement semblent n'avoir eu que peu d'importance sur la carbonisation. Cependant on cite des cas de charbons gras transformés en anthracites sous l'action des efforts tectoniques alpins (anthracites du Briançonnais). Le second facteur est la température. Comme les charbons semblent avoir évolué avant les grands plissements, seule serait intervenue la chaleur géothermique. Pour qu'elle atteigne 300°, valeur minimale nécessaire à la décomposition des corps gras des spores, il faut une profondeur de dépôt de 900 mètres avec un degré géothermique moyen. Ce ne serait qu'à une profondeur supérieure que se seraient amorcées les réactions précédemment citées. Or tous les

grands bassins ont leurs premières couches déjà très évoluées en houilles et anthracites. Mais ce raisonnement ne tient pas compte des catalyseurs minéraux ou biochimiques qui, à une température donnée, peuvent augmenter considérablement le facteur de vitesse de réaction.

Les houilles sont généralement considérées comme formées d'une suspension colloïdale coagulée composée d'un réseau de particules (micelles) englobant dans ses interstices une matière d'imbibition. Par chauffage modéré la matière imbibante (bitumes) se liquéfie, d'où la dispersion des micelles, le gonflement concomitant étant dû à la décomposition des bitumes. D'après Berkowitz les houilles seraient plutôt des isogels c'est-à-dire des agrégats de macromolécules de poids moléculaires différents, les plus légères jouant un rôle dispersif vis à vis des plus lourdes sous l'action de la chaleur. Les bitumes vrais ne seraient alors que des substances accessoires.



## ANALYSE des CHARBONS

On désigne généralement sous le nom de charbons des combustibles solides, riches en carbone, d'origine végétale. A l'oeil nu le charbon apparaît déjà comme un mélange hétérogène. Les méthodes optiques qui ont permis d'en déceler les différentes phases ne diffèrent pas en principe de celles qui sont employées dans les laboratoires métallurgiques: macroscopie et micrographie. L'examen microscopique, en particulier, peut se faire par transparence si le charbon n'est pas trop opaque. On examine dans ce cas des pellicules de l'ordre de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Pour les anthracites et les houilles on examine par réflexion une surface polie ou attaquée par la liqueur de Schulze (acide nitrique fumant et chlorate de potassium). La classification la plus employée est celle qu'a proposée Mary Stope en 1919. Cette classification distingue dans les charbons :

1) Le **Fusain**, constituant microscopique homogène, le seul qui puisse être rayé par l'ongle. Assez semblable d'aspect au fusain des dessinateurs, il est constitué par des masses fibreuses noires et friables. Il forme dans les houilles des amas lenticulaires de 1 à 10 mm de diamètre. Il est généralement pauvre en matières volatiles, riche en cendres. Il proviendrait de fragments de tissus ligneux (bois, sclérenchyme). Généralement très fragile il se réduit facilement en fines poussières très ténues et riches en aiguilles ligneuses de petites dimensions.

2) Le **Vitrain**, constituant macroscopique homogène. C'est un ciment colloïdal pur contenant des vides de retrait verticaux, les vides pouvant occuper des volumes à peu près égaux à ceux de la matière carbonée. Cette structure particulière lui confère, comme pour le fusain

mais pour des raisons différentes, une grande fragilité.

3) Le **Clarain**, constituant macroscopique hétérogène. Il est formé d'un ciment colloïdal proche du vitrain et particulièrement abondant, dans lequel sont noyés des débris végétaux (spores et cuticules des cryptogames vasculaires géantes de l'époque houillère formant l'exinite) et des résines fossilisées formant la résinite. Il est plus cohérent que le vitrain.

4) Le **Durain**, constituant macroscopique hétérogène. Il comprend un ciment peu abondant à fort pouvoir réflecteur: la micrinite, contenant d'innombrables spores et cuticules (exinite) tenus en suspension et parfaitement stratifiés qui semblent jouer un rôle analogue au sable des mortiers ou au fer des bétons. Le durain est donc très cohérent.

En France le vitrain devient la houille brillante,

le clarain devient la houille semi-brillante,

le durain devient la houille mate;

le fusain seul conservant son nom (classification de Duparque).

Aux Etats-Unis le terme "anthraxylon" englobe vitrain et clarain, le durain devient "attritus", le fusain "mineral charcoal".

Dans l'industrie une telle classification offre peu d'intérêt. On lui préfère celle qui est basée sur la teneur en matières volatiles et qui permet de distinguer l'anthracite (moins de 5 % de M.V.), les houilles maigres (5 à 10 % de M.V.), les houilles 1/2 grasses (10 à 20 %),

les houilles 3/4 grasses et grasses à coke (de 20 à 30 %), les houilles flambantes (de 30 à 40 %). Ces chiffres n'ont d'ailleurs qu'une valeur indicative, et tel charbon considéré comme 1/2 gras dans une fosse à charbon maigre sera considéré comme maigre dans une fosse à charbon gras. Lombard a imaginé une notation simple et imagée qui résume les propriétés d'un charbon. Il porte sur 3 axes inclinés à 120° les caractéristiques suivantes: pouvoir calorifique, matières volatiles, cendres, et obtient ainsi le triangle caractéristique de l'échantillon considéré.

Peut-on établir des liaisons entre la classification microscopique et la classification industrielle? Les faits suivants semblent maintenant bien acquis après les travaux de Duparque :

Les anthracites sont surtout composés de vitrain et de fusain. Dans ses charbons l'élément vitrain prédomine, les lits de fusain étant réduits à des pellicules très minces. A l'abatage il se produit des poussières riches en menus fragments de vitrain analogues à de menus fragments de quartz. Ces poussières sont vraisemblablement dangereuses et détermineraient chez les mineurs une affection: l'anthracose, voisine de la silicose.

Les charbons maigres ont une composition voisine mais le taux de fusain augmente. Ils sont fragiles et donnent à l'abatage une grande quantité de poussières, les unes très dures (vitrain), les autres très fines (fusain), ces dernières n'étant pas forcément les moins dangereuses, la grosseur des poussières ayant sans doute plus d'importance que leur dureté dans la détermination des lésions pulmonaires.

Les charbons 1/2 gras et 3/4 gras sont riches en fusain et clarain. Le fusain interstratifié dans les lits épais de clarain échap-

pe en partie à l'émiettement. Le charbon est moins poussiéreux.

Les charbons flambants contiennent essentiellement du clarain et du durain. Ils constituent des houilles cohérentes peu poussiéreuses.

Certains auteurs ont essayé de prévoir par l'étude pétrographique l'aptitude d'un charbon à la cokéfaction. D'après Duparque "les houilles grasses à coke contiennent de 18 à 26 % de M.V. et donnent normalement, quelles que soient les conditions de distillation, des cokes denses bien agglomérés, cohérents, et suffisamment solides pour être utilisés dans les hauts fourneaux. Ces houilles, qui donnent normalement du coke métallurgique, contiennent le plus souvent des proportions égales de débris de tissus ligneux généralement bien conservés et de pâte colloïdale, le fusain y est très abondant et semble compenser le gonflement exagéré au cours de la fusion des substances amorphes colloïdales des lits de houille brillante ou des ciments des houilles semi-brillantes".

En d'autres termes, dans la cokéfaction:

le vitrain serait l'élément de base,

l'exinite serait l'élément fondant et gonflant,

le fusain jouant le rôle d'amaigrissant.

Ces conclusions sont intéressantes mais font bien apparaître la complexité du problème. L'étude microscopique d'un charbon nous indiquera par exemple si celui-ci contient ou non du clarain et même le pourcentage approximatif. Mais ce pourcentage n'a qu'une valeur indicative, le clarain n'étant pas un corps pur mais un mélange de vitrain et d'exinite. En fait la teneur en clarain de charbons cokéfiables peut varier du simple au double !

## ESSAIS INDUSTRIELS des CHARBONS

Pour déterminer la qualité des charbons et éventuellement leur aptitude à la cokéfaction on les soumet dans l'industrie à différents essais que nous allons résumer brièvement. Il est tout d'abord nécessaire de réaliser un échantillon moyen. Prenons par exemple le chargement d'une rame de wagons. On prélève en différents points de chaque wagon à l'aide d'une canne creuse, des prises d'échantillonnage d'une centaine de grammes chacune. On obtient ainsi une vingtaine de kilogrammes de substance. Ce charbon est finement broyé, soit à l'aide d'un cylindre d'acier que l'on roule sur une plaque métallique, soit plus rapidement dans un moulin électrique. On mélange les particules de charbon, on les étale, et on prend un quart environ de la nappe obtenue. On répète un certain nombre de fois l'opération de façon à conserver une centaine de grammes seulement du combustible. C'est cette centaine de grammes qui servira aux différents essais.

### ESSAIS PHYSIQUES

#### 1) Teneur en eau

On note tout d'abord la teneur en eau de l'échantillon moyen (poids avant et après séchage). Le séchage s'effectue dans une étuve à 120° jusqu'au moment où l'on obtient un poids constant. Quelques heures sont généralement nécessaires pour obtenir un tel résultat.

Les essais suivants s'effectuent sur du charbon sec.

#### 2) Pouvoir agglutinant

Cette détermination possède une grande importance lorsque l'on veut transformer le charbon en coke métallurgique. On mélange 1

gramme de charbon avec  $n$  grammes d'un constituant de dilution inerte (sable, anthracite, carborundum). Les grains du charbon et du constituant inerte ont des dimensions déterminées obtenues par passage préalable à travers différents tamis. Le mélange est introduit dans un creuset de porcelaine et on chauffe le tout à 1.000°. On augmente  $n$  jusqu'au moment où le poids du résidu non aggloméré atteint 1 gramme. A ce moment  $n$  représente l'indice d'agglutination qui, pour un charbon à coke métallurgique, doit être supérieur à 17.

On détermine également l'indice de fabrication en mélangeant 1 gramme de charbon et 17 grammes de sable. On pèse le déchet non aggloméré  $D$  et on détermine la résistance  $R$  à l'écrasement du culot de coke (en kilogrammes par  $\text{cm}^2$ ). L'indice est égal à  $17 \frac{R}{D}$ .

Par exemple:  $R = 9$  kilogrammes par  $\text{cm}^2$

$$D = 0,6 \text{ g} \quad i = 17 \times \frac{9}{0,6} = 255$$

On obtiendra un bon coke métallurgique si  $R > 6$  et  $i > 150$ . Malheureusement la pression qui écrase le culot de coke varie considérablement quand de petites fissures se produisent accidentellement dans le culot de coke. Pour cette raison on emploie de plus en plus, dans les laboratoires industriels, l'essai du coke au tambour tournant, dont l'intérieur est muni de nervures pour augmenter l'abrasion du culot de coke. L'essai dure quelques minutes à raison de 1 tour par seconde. On pèse le culot 3 fois pendant l'essai et on définit par une formule assez complexe un indice d'agglutination. Cette méthode n'est d'ailleurs que la copie à échelle réduite de l'essai industriel du coke au trommel Micum, essai qui

porte sur une cinquantaine de kilogrammes de substance.

Une remarque intéressante a été faite par Roga (Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des charbons à coke, Académie des Sciences de Varsovie, 1931): les indices d'agglomération des charbons à moyenne teneur en matières volatiles, qui donnent facilement du coke métallurgique dur et cohérent, ne diffèrent pas beaucoup de celles des charbons à haute teneur en matières volatiles, quoique ces charbons donnent un coke fissuré et de faible résistance mécanique. Roga en a tiré la conclusion suivante: dans les fours il existerait des facteurs (autres que la quantité de bitumes fusibles qui est suffisante) ayant une influence défavorable sur la formation du coke et causant l'apparition de fissures dans le cas des charbons riches en matières volatiles.

### 3) Point de Fusion

On chauffe en tube scellé et en atmosphère d'hydrogène le charbon pulvérisé. La houille fond sous l'effet d'un chauffage progressif. Le point de fusion est de l'ordre de 450°. Les anthracites ne présentent pas ce phénomène. Pour que cet essai soit correct il est nécessaire de se servir d'un charbon étuvé à une centaine de degrés car le séchage à l'air à 120° rend la plupart des houilles infusibles par suite de phénomènes d'oxydation. On a par ailleurs remarqué que la poussière de charbon cokéfiabla laissée quelques jours à l'air à la température ordinaire perdait ensuite la faculté de donner du coke.

### 4) Indices de plasticité et de gonflement

Vers 450° le charbon fond et devient plastique. Des produits gazeux se dégagent et font gonfler la masse. On observe la résultante de ces deux phénomènes, ce qui explique que pour un même charbon plasticité et gonflement dépendent des conditions de chauffage. Dans les fours à coke le gonflement est peu sensible car

il est limité par les parois. On mesure parfois la pression exercée sur celles-ci.

La plasticité se mesure par des méthodes mettant en oeuvre la résistance à l'écoulement d'un gaz (appareil de Foxwell), la résistance à la pénétration, la transmission d'un couple (plastamètre Davis). Le gonflement se détermine généralement au dilatomètre.

Le principe même de toutes ces mesures est intéressant puisqu'on étudie l'aptitude à la cokéfaction, phénomène chimique, par des phénomènes physiques faciles à mesurer. Malheureusement la plasticité, comme le gonflement, fait intervenir de nombreux facteurs et il est difficile de déterminer la part qui revient à chacun d'eux. Prenons par exemple la méthode de Foxwell basée sur la mesure de la pression nécessaire pour faire passer un courant d'azote pur à travers une couche de charbon chauffé dans un tube de quartz. Elle suppose essentiellement que dans l'état plastique les particules de charbon adhèrent ensemble et que, par suite, une résistance est opposée au passage d'un gaz inerte. Mais durant l'essai il se produit des gaz provenant du charbon; des trous se forment accidentellement dans la masse, d'où des variations rapides de la pression. Plusieurs essais effectués avec le même charbon donnent des résultats différents; en bref toutes ces méthodes manquent de fidélité. Elles ont néanmoins fourni des indications intéressantes sur lesquelles nous reviendrons par la suite.

### 5) Action des solvants sur la houille

La pyridine dissout 30 % environ de la houille à sa température d'ébullition. Le résidu insoluble est désigné sous le nom de constituant  $\alpha$ . Par distillation de la pyridine on obtient un résidu dont une partie est soluble dans le chloroforme. La fraction soluble dans le chloroforme est le constituant  $\gamma$ ; la partie insoluble le constituant  $\beta$ .

Durant la cokéfaction le constituant  $\gamma$

fond vers 400° et rend le charbon plastique, le constituant  $\beta$  se transforme en constituant  $\gamma$  (la transformation serait pratiquement totale vers 500°).

Le constituant  $\alpha$  se décompose en molécules plus simples à des températures variables suivant les charbons mais il ne fond pas et les produits de la destruction restent intégralement dans le coke.

## ESSAIS CHIMIQUES

### 1) Dosage des matières volatiles

L'opération se fait sur un échantillon de 5 g placé dans un creuset de platine ou de quartz muni d'un couvercle. La cuisson est poussée jusqu'à 1.000°. La diminution de poids donne la teneur en matières volatiles, d'où le pourcentage.

### 2) Teneur en cendre

On chauffe à 1.000° un échantillon de 5 g placé dans le creuset précédent démunie de couvercle. Le charbon brûle et on pèse le résidu cendreuse.

### 3) Essais divers

On dose parfois par les procédés classiques le soufre, le phosphore, les halogènes qui sont gênants en métallurgie.

La fusibilité des cendres est mesurée à

l'aide de montres témoins, en porcelaine fusible, formant une gamme étalonnée.

Le pouvoir calorifique se détermine directement (bombe calorimétrique) ou indirectement d'après les résultats de l'analyse élémentaire.

## ESSAIS THÉORIQUES

En vue de déterminer le mécanisme de la cokéfaction, de nombreux chercheurs ont imaginé des procédés physicochimiques d'étude des charbons.

Citons parmi les principaux :

1) les phénomènes d'adsorption et de sorption (adsorption du bleu de méthylène, mesure des chaleurs de mouillage notamment par le méthanol).

2) les températures d'inflammation

3) détermination de la porosité

4) mesure des densités apparentes et vraies

5) étude des charbons aux rayons X. Cette dernière méthode s'était jusqu'à présent révélée assez peu efficace vu la difficulté d'interpréter les radiogrammes.



# STRUCTURE des CHARBONS

(Partie Théorique)

Nous ignorons, à priori, si les particules de charbon sont mono ou polymoléculaires mais elles sont nécessairement constituées par des assemblages d'atomes formés eux-mêmes de noyaux et d'électrons. Seuls les électrons peuvent diffuser les rayons X les noyaux ayant une masse trop grande pour le faire, ainsi que nous le verrons dans la suite des calculs. Rappelons tout d'abord brièvement la théorie de la diffraction par un électron libre et la formule de THOMSON.

Lorsqu'une onde plane polarisée de vecteur électrique  $\vec{E}_0$ , se propageant dans une direction  $\vec{X'X}$ , rencontre un électron libre de toute contrainte situé en O celui-ci prend un mouvement uniformément accéléré tel que

$$\vec{r} = \frac{\vec{E}_0 e}{m}$$

$e$  charge de l'électron en U.E.S.C.G.S.  
 $m$  masse de l'électron.

L'électron émet une radiation électromagnétique; le vecteur électrique  $\vec{E}$  de cette radiation en un point B de l'espace nous est donné par la formule classique:

$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_0 e^2 \sin \alpha}{r m c^2}$$

en posant  $r = OB$

$\alpha$  : angle de OB et du vecteur  $\vec{r}$

$c$  : vitesse de la lumière.

Si le plan  $OB, OX$  est perpendiculaire à  $\vec{E}_0$  la formule se simplifie et devient:

$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_0 e^2}{r m c^2} \quad (\sin \alpha = 1)$$

(voir figure 1)

Si  $I_p$  est l'intensité de l'onde primaire inci-

dente de  $I$  l'intensité de l'onde diffractée nous pouvons écrire:

$$\frac{I}{I_p} = \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4}$$

Si le plan  $OB, OX$  est parallèle à  $\vec{E}_0$  nous avons:

$$\frac{I}{I_p} = \frac{e^4 \cos^2 2\theta}{r^2 m^2 c^4}$$

puisque dans ce cas  $\sin \alpha = \cos 2\theta$ .

Enfin si le faisceau primaire n'est pas polarisé on peut le décomposer en 2 faisceaux d'intensité égale  $\frac{I_p}{2}$  polarisés suivant OZ et OY et dans ce cas:

$$I = I_p \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

C'est la formule de THOMSON -

Remplaçons les lettres par leurs valeurs numériques dans le cas de l'électron

$e = 4,77 \times 10^{10}$  U.E.S.C.G.S.  $\frac{e}{m} = 5,31 \times 10^{17}$  C.G.S.

$c = 3 \times 10^{10}$  C.G.S. il vient:

$$I = I_p \times \frac{7,9 \times 10^{-26}}{r^2} \left[ 1 + \frac{\cos^2 2\theta}{2} \right]$$

La formule Thomson nous explique en particulier pourquoi la diffusion des rayons X par les noyaux est négligeable.

Prenons maintenant le cas de deux électrons (voir figure 2).

Dans une direction de diffraction  $2\theta$  la différence de phase entre les ondes diffractées par les électrons placés en A et B sera

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} d \sin \theta \cos \mu$$

d distance des deux électrons -

$\lambda$  longueur d'onde de la radiation supposée monochromatique -

AN bissectrice des rayons directs et diffractés.

## DIFFRACTION par un DISQUE CIRCULAIRE

Considérons un disque circulaire de rayon R supposé chargé uniformément d'électrons (densité superficielle  $\rho$ ). Supposons le faisceau incident cylindrique et normal au disque et prenons sur le disque deux plages rectangulaires infiniment petites de dimensions dx et dy situées en A et B points symétriques par rapport à O centre du disque. Elles sont chacune chargées de  $\rho dx dy$  électrons (voir figure 3).

PO rayon primaire

OD rayon diffracté

$2\theta$  angle de diffraction

ON bissectrice de l'angle  $\widehat{POD}$

Le phénomène étant de révolution nous pouvons prendre comme axe des abscisses la projection de ON sur le plan de l'écran. (voir figure 4).

Posons  $|OA| = |OB| = \rho$

$AB = d$

$\widehat{NOA} = \mu \quad \widehat{XOA} = \mu'$

il vient  $\cos \mu = \cos \theta \cos \mu'$

Soit a l'amplitude diffusée par un électron dans la direction  $2\theta$ .

L'amplitude du rayonnement diffracté par les deux plages élémentaires sera de la forme:

$2 \rho dx dy \cos \frac{\varphi}{2}$  avec  $\varphi = \frac{4 \pi d}{\lambda} \sin \theta \cos \mu$

c'est-à-dire

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{4 \pi \rho}{\lambda} \sin \theta \cos \theta \cos \mu' = \frac{2 \pi x \sin 2 \theta}{\lambda}$$

L'amplitude totale diffractée par le disque sera, compte tenu de la symétrie:

$$A = 2 \rho \int_0^R \int_{-\sqrt{R^2-x^2}}^{\sqrt{R^2-x^2}} \cos \left( \frac{2 \pi x}{\lambda} \sin 2 \theta \right) dx dy$$

$$= 2 \rho \int_0^R 2 \sqrt{R^2-x^2} \cos \left( \frac{2 \pi x}{\lambda} \sin 2 \theta \right) dx$$

$$\text{posons } u = \frac{x}{R} \text{ et } m = 2 \pi \left( \sin 2 \theta \right) \frac{R}{\lambda}$$

il vient:

$$A = 4 \rho R^2 \int_0^1 \sqrt{1-u^2} \cos(mu) du$$

Remarque: si  $2\theta = 0$  on a  $m = 0 \cos(mu) = 1$  et

$$\int_0^1 \sqrt{1-u^2} du = \left[ \frac{1}{2} (u \sqrt{1-u^2} + \arcsin u) \right]_0^1 = \frac{\pi}{4}$$

$$\text{et } A = 4 \rho R^2 \times \frac{\pi}{4} = N \rho$$

(N nombre total d'électrons) résultat facile à prévoir.

L'intégrale  $\int_0^1 \sqrt{1-u^2} \cos(mu) du$  peut être exprimée à l'aide d'une fonction de BESSEL du premier ordre  $J_1(m)$  par la relation:

$$\int_0^1 \sqrt{1-u^2} \cos(mu) du = \frac{\pi}{2} \frac{J_1(m)}{m}$$

et on a finalement pour l'amplitude diffractée:

$$A = N \rho \frac{2 J_1(m)}{m}$$

Pour des valeurs suffisamment grandes de m, on a sensiblement:

$$J_1(m) = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \sin \left( m - \frac{\pi}{4} \right)$$

d'où le calcul classique des anneaux de diffraction dont les maximums sont donnés par les valeurs successives de m:

$$\begin{array}{cccc} 0 & 5,136 & 8,417 & 11,620 \end{array}$$

et ensuite

$$m \simeq k \pi + \frac{3}{4} \pi$$

L'intensité diffractée est donnée par la formule :

$$I = I_0 \left[ \frac{2 J_1(m)}{m} \right]^2$$

et pour les maximums on a très rapidement

$$I = I_0 \left[ \frac{2}{m} \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \right]^2$$

Les éclaircissements des anneaux brillants varient en raison inverse du cube de leur distance au centre.

Par ailleurs on démontre aisément, dans les traités classiques, que l'intensité diffractée à l'infini dans une direction quelconque par un système formé d'un grand nombre de disques irrégulièrement répartis est égale à la somme des intensités diffractées par chacun des disques. Ce raisonnement, du à VERDET est rigoureux si les disques sont éclairés par des sources incohérentes, sinon les franges deviennent granulées.

### SPHÈRE SUPERFICIELLE À RÉPARTITION UNIFORME D'ÉLECTRONS

Soit  $n$  le nombre total d'électrons.

La probabilité pour qu'un "doublet électronique" (il s'agit d'une notion purement théorique) fasse l'angle  $\mu$  avec la bissectrice de l'angle des rayons incident et diffracté est égale au quotient de la surface de l'anneau sphérique découpé par l'angle  $d\mu$ , par la surface totale de la sphère c'est-à-dire:

$$\frac{2 \pi \sin \mu d\mu}{4 \pi} = \frac{\sin \mu d\mu}{2}$$

le nombre de doublets placés sous l'angle  $d\mu$  est :

$$dn = \frac{n}{4} \sin \mu d\mu$$

l'amplitude diffractée résultante est de la forme (le nombre  $n$  étant grand) et compte tenu de la symétrie :

$$a_r = 2a \int_0^\pi \cos \left( \frac{2\pi d}{\lambda} \sin \theta \cos \mu \right) dn$$

Posons

$$k = \frac{4 \pi r \sin \theta}{\lambda}$$

$r$  = rayon de la sphère

$$a_r = \frac{2an}{4} \int_0^\pi \cos(k \cos \mu) \sin \mu d\mu = an \left[ \frac{\sin(k)}{k} \right]$$

Ce calcul va nous permettre d'obtenir l'effet total de  $Z$  électrons contenus dans un atome de nombre atomique  $Z$ .

Lorsque l'angle  $2\theta$  est nul l'amplitude  $A_0$  du rayonnement diffracté dans la direction du rayon incident est :

$$A_0 = Za$$

( $a$  amplitude du rayonnement diffusé par 1 électron).

Si  $\theta$  est différent de zéro l'amplitude totale  $A$  diffractée diminue et les différences de phase varient d'autant plus rapidement que les électrons sont plus éloignés du noyau (couches K, L, M...).

Entre des sphères de rayons  $l$  et  $l + dl$  il se trouve :

$$f(l) dl \text{ électrons}$$

Nous avons d'après le calcul précédent :

$$A = a \int_0^\infty f(l) \frac{\sin(hl)}{hl} dl \text{ avec } h = \frac{4 \pi \sin \theta}{\lambda}$$

La quantité :

$$F = \int_0^\infty f(l) \frac{\sin(hl)}{(hl)} dl$$

s'appelle le facteur de diffusion atomique. Il prend la valeur  $Z$  pour  $\theta = 0$

On démontre que si la longueur d'onde  $\lambda$  du rayonnement varie la facteur de diffusion atomique reste le même pour une même valeur de

$$\frac{\lambda}{\sin \theta}$$

Ces facteurs de diffusion ont été calculés par différents auteurs en particulier FERMI puis PAULING et SHERMANN.

La méthode employée à partir de ce stade est généralement la suivante :

On considère autour d'un atome du corps l'assemblage formé par les autres atomes. La courbe  $I$  - intensité diffractée en fonction de  $2\theta$  (angle du faisceau primaire et du faisceau diffracté), apparaît, d'après les calculs, comme la somme de deux fonctions différentes:

1° la fonction  $I_1$ , qui dépend uniquement de la structure interne des atomes supposés semblables entre eux;

2° la fonction  $I_2$ , qui tient compte de la fonction de répartition des atomes autour d'un atome considéré et contient toutes les particularités de l'influence réciproque des atomes.

La première fonction subsisterait seule si la longueur d'onde devenait petite. Elle subsiste pratiquement seule pour des angles  $2\theta$  assez grands. Partant de ces considérations, on développe en série de Fourier la fonction  $I$  et on ne conserve que les termes qui subsistent pour  $2\theta$  assez grand. Toute la difficulté est d'apprécier à quel moment cette condition est remplie. On obtient la fonction  $I_1$ . La différence entre  $I$  et  $I_1$  donne la fonction  $I_2$  ce qui permet, par l'inversion de Fourier, d'en déduire le facteur de distribution atomique. Cette méthode apparaît rigoureuse puisqu'elle ne postule aucune hypothèse physique de base. Elle a été appliquée par Miss Franklin dans l'étude de certains noirs de fumée. En fait, cette méthode nécessite :

1° Une analyse délicate et précise, au microphotomètre, de l'intensité diffusée;

2° Un appareil mathématique complexe;

3° Certaines hypothèses mathématiques, en

particulier à partir de quelle valeur de  $2\theta$  la fonction  $I_2$  devient négligeable;

4° Cette méthode admet implicitement qu'un électron donné appartient à un seul atome. Elle néglige donc les phénomènes de covalence si importants en chimie organique. Ceci aurait peu d'importance pour des atomes lourds mais ce n'est pas le cas du carbone. Ce mode de calcul est cependant très employé par les cristallographes. On s'explique aisément pourquoi si l'on remarque qu'ils ont généralement affaire à des corps plus ou moins organisés dans lesquels la notion de molécule n'a guère de sens. Si l'on admet que dans les charbons (tout au moins dans les charbons les plus évolués comme l'antracite et les cokes) il existe de véritables molécules il faut évidemment modifier le raisonnement précédent. Bien entendu cette hypothèse n'aura de valeur que si elle est vérifiée dans toutes ses conséquences...

La courbe  $I$  apparaît alors comme la somme de 3 fonctions.

a) la fonction  $I_1$  qui dépend uniquement de la structure interne des atomes supposés semblables entre eux. C'est évidemment la même que précédemment.

b) la fonction  $I_2$  précédente devient maintenant la somme de 2 fonctions  $I_{2a}$  et  $I_{2b}$ , la fonction  $I_{2a}$  tient compte de la répartition des atomes dans la molécule et la fonction  $I_{2b}$  contient toutes les particularités de l'influence réciproque des molécules.

En résumé :

$$I = I_1 + I_2 = I_1 + I_{2a} + I_{2b}$$

Le problème ainsi posé semble encore plus complexe à résoudre que dans la méthode classique. Mais nous avons pu déterminer directement les caractéristiques de la fonction  $I_1 + I_{2a}$  à l'aide du raisonnement analogique suivant :

On connaît bien en lumière visible monochromatique les phénomènes de diffusion à l'infini qui se produisent lorsqu'un rayonnement frappe des particules de mêmes diamètres en parfait désordre. FRAUNHOFER et quelques autres ont longuement étudié ces phénomènes particulièrement visibles lorsque le diamètre particulaire est de l'ordre de quelques longueurs d'ondes. L'exemple le plus connu est celui de l'action de la lumière jaune du sodium sur la poudre de carie de seigle dont les particules ont un diamètre de l'ordre de 5 microns. Des molécules de quelques Angströms de diamètre doivent jouer un rôle semblable vis-à-vis des rayons X et si nous observons des phénomènes de diffusion à l'infini nous pourrions déduire de l'aspect des anneaux le diamètre de la molécule. En fait il était tout d'abord nécessaire de reprendre la théorie du phénomène de Fraunhofer pour tenir compte de la pénétration des rayons X dans les molécules. Nous avons pu déduire ensuite de l'aspect des radiogrammes le diamètre et parfois même la structure de la molécule. Comme vérification il restait partant de la molécule ainsi déterminée à retrouver par le calcul l'aspect des radiogrammes tout au moins pour les maxima autre que le maximum central. Le calcul ne nous donne pour l'instant que la somme  $I_1 + I_{2a}$ . Lorsque  $2\theta$  devient très faible la fonction  $I_{2b}$  qui tient compte des actions intermoléculaires ne peut être négligée et la diffusion aux angles faibles nous donnera en retranchant de l'intensité totale diffusée  $I$  la somme  $I_1 + I_{2a}$  cette fonction  $I_{2b}$  qui caractérise la répartition des molécules à partir d'une molécule donnée. Ce dernier travail qui nécessite des mesures de diffusion aux angles faibles n'a pu être effectué avec les moyens dont nous disposions.

Tout ce long préambule volontairement dépouillé de calculs a pour but de montrer que nous avons peut être adopté une méthode plus intuitive que la méthode classique mais au fond assez peu différente et tout aussi rigoureuse. Admettons donc comme point de départ l'existence dans le charbon de particules diffractantes.

Le calcul peut se faire directement et d'une manière relativement simple dans deux cas particulièrement intéressants.

1er cas l'angle  $2\theta$  est petit.

2ème cas Les particules diffractantes sont de petites sphères à peu près homogènes du point de vue électronique, hypothèse simple qui tient compte des liaisons par covalence et qui a un vague sens statistique dans le cas de particules diversement orientées. Il est d'ailleurs possible d'améliorer cette hypothèse en supposant les particules creuses.

Cette hypothèse n'a évidemment de valeur qu'autant que les calculs qu'elle autorise donnent des résultats concordants avec les radiogrammes expérimentaux.

## DIFFUSION des RAYONS X SOUS de TRÈS PETITS ANGLES

L'étude théorique de ce problème a été faite par A. GUINIER. Les résultats obtenus ont permis à MM. BRUSSET, DEVAUX, GUINIER, de déterminer les dimensions particulières de quelques charbons, principalement des lignites. Nous n'avons pu employer cette méthode qui nécessite un appareillage spécial. "Elle donne la dimension de la particule quel que soit l'arrangement des atomes au sein de celle-ci, qu'elle soit à l'état amorphe ou cristallisé. La micelle qu'elle définit est donc le grain à l'intérieur duquel la densité électronique est différente de la densité du milieu ambiant."

La théorie suppose essentiellement que  $2\theta$  est petit et que la particule admet un centre de symétrie 0.

Supposons  $N$  électrons dans la particule il faut faire la somme pour tous les électrons

pris deux à deux des 2 a cos  $\frac{\varphi}{2}$

$$\text{avec } \varphi = \frac{4\pi d \sin \theta \cos \mu}{\lambda} \text{ avec } d = 2r$$

$$\text{ou } \varphi \simeq \frac{8\pi r \theta \cos \mu}{\lambda}$$

$\varphi$  étant lui même très petit il vient :

$$\cos \frac{\varphi}{2} = 1 - \frac{\varphi^2}{8} \dots = 1 - \frac{8\pi^2 r^2 \theta^2 \cos^2 \mu}{\lambda^2} \dots$$

L'amplitude résultante du rayonnement diffracté sous l'angle  $\theta$  sera donc

$$A = \sum_0^N \frac{N}{2} 2a \cos \frac{\varphi}{2} = \sum_0^N \frac{N}{2} 2a \left( 1 - \frac{8\pi^2 r^2 \theta^2 \cos^2 \mu}{\lambda^2} \right)$$

On peut supposer que la bissectrice  $\overrightarrow{AN}$  du rayon incident et du rayon diffracté est toujours perpendiculaire au rayon incident. Si l'on suppose la particule formée de p atomes punctiformes de masse m on peut écrire :

$$K_{X'X} = \sum_1^P m r^2 \cos^2 \mu = M \rho_{X'X}^2$$

(voir figure 5)

K étant le moment d'inertie  $\left\{ \begin{array}{l} \text{de la particule par} \\ \text{rapport à l'axe} \end{array} \right.$   
 $\rho$  le rayon de giration  $\overrightarrow{X'OX}$

Or pour les premiers atomes de la classification périodique la masse atomique est généralement égale au double du nombre des électrons de l'atome considéré. En conséquence :

$$M \rho_{X'X}^2 = 2 N \rho_{X'X}^2 = \sum_1^P m r^2 \cos^2 \mu$$

$$= \sum_1^P 2 n r^2 \cos^2 \mu = \sum_1^N 4 r^2 \cos^2 \mu$$

d'où l'on tire :

$$\sum_0^N \frac{N}{2} 2a \left( 1 - \frac{8\pi^2 r^2 \theta^2 \cos^2 \mu}{\lambda^2} \right) = a N - \frac{4a N \pi^2 \theta^2}{\lambda^2} \rho_{X'X}^2$$

$$= a N \left[ 1 - \frac{4\pi^2 \theta^2}{\lambda^2} \rho_{X'X}^2 \right] = A_0 \left[ 1 - \frac{h^2}{4} \rho_{X'X}^2 \right]$$

en posant

$$h = \frac{4 \pi \theta}{\lambda}$$

Il vient, en conséquence,

$$I = I_0 \left[ 1 - \frac{h^2}{2} \rho_{X'X}^2 \right] = I_0 \left[ 1 - \frac{h^2}{3} \rho_0^2 \right]$$

$\rho_0$  rayon de giration de la particule par rapport à O.

Supposons par exemple la particule sphérique de rayon R. Nous aurons

$$\rho^2 = \frac{3}{5} R^2 \text{ et } I = I_0 \left[ 1 - \frac{h^2 R^2}{5} \right]$$

D'une manière générale nous pouvons écrire :

$$\text{Log } I = \text{Log } I_0 + \text{Log} \left( 1 - \frac{h^2}{3} \rho^2 \right)$$

et comme  $\text{Log} (1-\epsilon) \simeq -\epsilon$

$$\text{Log } I \simeq \text{Log } I_0 - \frac{16 \pi^2}{\lambda^2} \frac{\rho_0^2}{3} \theta^2$$

D'où la conclusion de M. GUINIER.

"Si l'on désigne par I l'intensité diffusée sous l'angle  $2\theta$  dans le cas des agrégats peu denses de particules à peu près semblables, la courbe  $\text{Log } I$  en fonction de  $\theta^2$ , pour  $\theta$  faible, tend vers une droite dont la pente permet de calculer le rayon de giration de la particule".

## PRENONS MAINTENANT LE CAS D'UNE SPHERE PLEINE A REPARTITION UNIFORME D'ELECTRONS

Soit  $\rho$  la densité cubique électronique.

$$\rho = \frac{N}{4 \pi R^3}$$

$N$  étant le nombre total d'électrons diffractants.

L'amplitude  $A$  de la vibration totale diffractée dans la direction  $\theta$  sera de la forme

$$A = a \int_0^R \rho \frac{\sin k}{k} 4 \pi r^2 dr$$

avec  $k = \frac{4 \pi r \sin \theta}{\lambda}$

On peut écrire :

$$A = a \int_0^\alpha \rho \frac{\sin k}{k} \frac{4 \pi k^2 \lambda^2}{16 \pi^2 \sin^2 \theta} \frac{\lambda dk}{4 \pi \sin \theta}$$

avec  $\alpha = \frac{4 \pi R \sin \theta}{\lambda}$

ou  $A = \frac{a \rho \lambda^3}{16 \pi^2 \sin^3 \theta} \left[ k \cos k - \sin k \right]_0^\alpha$

$$= \frac{a \rho \lambda^3}{16 \pi^2 \sin^3 \theta} \left[ -\alpha \cos \alpha + \sin \alpha \right]$$

$$= a \rho 4 \pi R^3 \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right] = 3 N a \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right]$$

Nota si  $\alpha = 0$   $\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} = \frac{1}{3}$

L'amplitude diffractée sera

$$3 N a \times \frac{1}{3} = N a$$

c'est-à-dire  $N$  fois l'amplitude diffractée par un électron.

En "lumière naturelle" nous aurions

$$I = 9 N^2 a^2 \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right]^2$$

Si  $I_p$  est l'intensité du rayonnement primaire, nous aurons, compte tenu de la formule de THOMSON:

$$I = 9 I_p N^2 \frac{e^4}{D^2 m^2 c^4} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right]^2$$

$e$  charge de l'électron

$m$  masse de l'électron

$c$  vitesse de la lumière

$D$  distance du point d'observation au milieu diffusant.

## ETUDE DES MAXIMA DE $I$

### Maximum central ("maximum 0")

Nous l'obtenons pour  $\alpha = 0$  - Au voisinage de ce maximum

$$\sin \alpha = \alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \frac{\alpha^5}{5!} \dots \quad \cos \alpha = 1 - \frac{\alpha^2}{2!} + \frac{\alpha^4}{4!} \dots$$

$$\begin{aligned} \text{et } \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} &= \frac{1}{\alpha^3} \left[ \left( \alpha - \frac{\alpha^3}{3!} + \frac{\alpha^5}{5!} \dots \right) - \left( \alpha - \frac{\alpha^3}{2!} + \frac{\alpha^5}{4!} \right) \right] \\ &= \frac{1}{3} - \frac{\alpha^2}{30} \end{aligned}$$

d'où un maximum central assez large (pouvant donner éventuellement la largeur de la tache de diffusion).

Nous aurons au voisinage de  $\alpha = 0$

$$A = A_0 \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{10} \right] \text{ et } I = I_0 \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{5} \right]$$

$$\left. \begin{array}{l} A_0 \text{ amplitude} \\ I_0 \text{ intensité} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{diffractées dans la direction} \\ \theta = 0 \end{array}$$

Or

$$\alpha = \frac{4 \pi R}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{4 \pi R \theta}{\lambda} = h R \text{ avec } h = \frac{4 \pi \theta}{\lambda}$$

Nous avons donc

$$I = I_0 \left[ 1 - \frac{h^2 R^2}{5} \right]$$

et nous retrouvons directement la formule de GUINIER.

## 2) Premier maximum ("maximum I")

Nous avons

$$I = K (1 + \cos^2 2 \theta) \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2$$

avec  $\alpha = \frac{4 \pi}{\lambda} R \sin \theta$

$(1 + \cos^2 2 \theta)$  est compris entre 1 et 2 - Par ailleurs sa variation reste faible.

Posons  $y = \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3}$

$$y' = \frac{dy}{d\alpha} = \frac{\sin \alpha (\alpha^2 - 3) + 3 \alpha \cos \alpha}{\alpha^4}$$

La dérivée s'annule pour

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{3 \alpha}{3 - \alpha^2}$$

la résolution graphique, puis le calcul direct, donnent  $\alpha_1 = 5,76$

## 3) Autres maximums

On obtient de même  $\alpha_2 = 9,10$ ;  $\alpha_3 = 12,33$ ; les  $\alpha$  correspondants aux différents maximums sont ensuite sensiblement donnés par la formule  $\alpha = (k + 1) \pi$

## 4) Etude des minimums

L'intensité s'annule pour

$$\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} = 0$$

c'est-à-dire  $\alpha = \operatorname{tg} \alpha$

la résolution graphique, puis le calcul direct, donnent les valeurs:

$$4,49 \left( 0,955 \times \frac{3 \pi}{2} \right); \quad 7,75 \left( 0,985 \times \frac{7 \pi}{2} \right)$$

$$10,90 \left( 0,991 \times \frac{7 \pi}{2} \right)$$

puis sensiblement

$$(k + 1) \pi + \frac{\pi}{2}$$

|                     | Max<br>central | min<br>0 | Max<br>1 | min<br>1 | Max<br>2 | Min<br>2 | Max<br>3 |
|---------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Valeurs de $\alpha$ | 0              | 4,49     | 5,76     | 7,75     | 9,10     | 10,90    | 12,33    |

## Intensité des anneaux

Elle est proportionnelle à

$$\left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2 (1 + \cos^2 2 \theta)$$

l'influence du terme  $(1 + \cos^2 2 \theta)$  reste faible.

Posons

$$G(\alpha) = 3 \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)$$

pour  $\alpha = 0$   $G(\alpha) = 1$  anneau 0

pour  $\alpha = 5,76$   $G(\alpha) = 0,0074$  anneau 1

pour  $\alpha = 9,10$   $G(\alpha) = 0,0012$  anneau 2

pour  $\alpha = 12,33$   $G(\alpha) = 0,0004$  anneau 3

D'une manière générale on a, aux maximums:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{3 \alpha}{3 - \alpha^2}; \cos \alpha = \frac{3 - \alpha^2}{\sqrt{\alpha^4 + 3 \alpha^2 + 9}}; \sin \alpha = \frac{3 \alpha}{\sqrt{\alpha^4 + 3 \alpha^2 + 9}}$$

$$G(\alpha) = \frac{3}{\alpha^4 + 3 \alpha^2 + 9} \quad G^2(\alpha) = \frac{9}{\alpha^4 + 3 \alpha^2 + 9} \simeq \frac{9}{\alpha^4}$$

lorsque  $\alpha$  devient grand.

Les maximums étant donnés par la formule

$$\alpha = (k + 1) \pi$$

on trouve immédiatement que

$$\frac{I_k}{I_{k+1}} = \left( \frac{k+1}{k+2} \right)^4$$

En résumé si nous posons  $I_0 = 1$  nous aurons

$$I_1 = 0,0074$$

$$I_2 \simeq I_1 \times \left( \frac{2}{3} \right)^4 \simeq \frac{I_1}{5}; \quad I_3 \simeq I_1 \times \left( \frac{2}{4} \right)^4 \simeq \frac{I_1}{16}$$

$$I_4 \simeq I_1 \times \left( \frac{2}{5} \right)^4 \simeq \frac{I_1}{40}; \quad I_5 \simeq I_1 \times \left( \frac{2}{6} \right)^4 \simeq \frac{I_1}{81}; \quad I_6 \simeq \frac{I_1}{150} \dots$$

## Largeur des anneaux

Nous avons trouvé pour l'amplitude de la vibration suivant une direction donnée:

$$A = K \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)$$

Calculons les dérivées successives:

$$\frac{dA}{d\alpha} = K \left[ \frac{\alpha^2 \sin \alpha - 3 \sin \alpha + 3 \alpha \cos \alpha}{\alpha^4} \right]$$

$$\frac{d_2 A}{d\alpha^2} = K \left[ \frac{\alpha^3 \cos \alpha - 5 \alpha^2 \sin \alpha - 12 \alpha \cos \alpha + 12 \sin \alpha}{\alpha^5} \right]$$

$$\frac{d_3 A}{d\alpha^3} = K \left[ \frac{-\alpha^4 \sin \alpha - 7 \alpha^3 \sin \alpha + 7 \alpha^2 \sin \alpha + 60 \alpha \cos \alpha - 60 \sin \alpha}{\alpha^6} \right]$$

$$\frac{d_4 A}{d\alpha^4} = K \left[ \frac{-\alpha^5 \cos \alpha + 4 \alpha^4 \sin \alpha + 21 \alpha^3 \cos \alpha - 81 \alpha^2 \sin \alpha + 300 \alpha \cos \alpha + 300 \sin \alpha}{\alpha^7} \right]$$

Nous avons les maximums pour

$$\alpha \simeq (k+1) \pi$$

la valeur de ces maximums est donnée par la formule

$$A_k \simeq \mp \frac{K}{3} \times \frac{1}{\alpha^2} = \mp \frac{A_0}{\alpha^2}$$

(lorsque  $\alpha$  est grand d'après les calculs précédemment faits).

avec le signe - si  $k$  est pair.

avec le signe + si  $k$  est impair.

Par ailleurs au voisinage de ces maximums

$$\cos \alpha \simeq \pm 1 \quad \text{et} \quad \sin \alpha \simeq 0$$

$$\frac{dA}{d\alpha} = 0 \quad \frac{d_2 A}{d\alpha^2} \simeq \pm \frac{1}{\alpha^2} \quad \frac{d_3 A}{d\alpha^3} \simeq 0 \quad \frac{d_4 A}{d\alpha^4} \simeq \mp \frac{1}{\alpha^2}$$

En employant la formule de Mac Laurin:

$$f(A+h) = f(A) + h f'(A) + \frac{h^2}{2!} f''(A) + \frac{h^3}{3!} f'''(A) \dots$$

$$\text{et} \quad \frac{f(A+h)}{f(A)} = 1 - \frac{h^2}{2!} + \frac{h^4}{4!} \dots = \cos h$$

dans le cas qui nous intéresse. Si nous définissons la largeur de l'anneau, comme on le fait généralement, par

$$\frac{f(A+h)}{f(A)} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

nous aurons:

$$\cos h = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad \text{et} \quad h = \frac{\pi}{4}$$

Or

$$h = d\alpha = 4 \pi \frac{R}{\lambda} \cos \theta \quad d\theta = \frac{\pi}{4}$$

On tire:

$$d\theta = \frac{\pi}{16 \pi \frac{R}{\lambda} \cos \theta} = \frac{1}{16 \frac{R}{\lambda} \cos \theta}$$

## Nombre d'anneaux visibles théoriquement

Nous avons

$$\alpha_k = 4 \pi \frac{R}{\lambda} \sin \theta_k \quad \text{avec} \quad \alpha_k \simeq (k+1) \pi$$

et par conséquent

$$\sin \theta_k = \frac{(k+1) \pi}{4 \pi \frac{R}{\lambda}}$$

On doit avoir

$$\frac{k+1}{4 \frac{R}{\lambda}} < 1$$

ce qui donne le nombre d'anneaux visibles théoriquement.

Exemple: dans le cas des cokes nous trouverons:

$$\frac{R}{\lambda} \approx 2$$

ce qui donne 6 anneaux théoriques.

Anneau central ou anneau 0

Anneaux 1, 2, 3, 4, 5, 6

### Cas des particules à rayons variables

Nos calculs ont été faits en supposant une particule sphérique homogène. Dans le cas d'un grand nombre de particules sphériques homogènes, disposées sans aucun ordre, nous aurons des radiogrammes semblables à celui que nous venons d'étudier. Nous les avons effectivement observés dans le cas des charbons et des cokes. Cependant les radiogrammes présentent parfois des aspects très différents (charbon de sucre; voir figure 6). Ceci est dû au fait que l'expérience fait alors intervenir des particules de rayons variables. Il nous faut alors intégrer la formule don-

nant l'intensité  $I = K \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2$  pour

une loi de distribution conforme à l'expérience. Prenons, comme on le fait généralement dans ce genre de problème  $dn = b R^2 e^{-gR} dR$  -  $g$  et  $b$  étant des coefficients et  $dn$  désignant le nombre de particules de rayon compris entre  $R$  et  $R + dR$ . Soit maintenant  $n$  le nombre total de particules et  $r$  leur rayon

moyen. On trouve  $b = \frac{g^3 n}{2}$  et  $g = \frac{3}{r}$ .

Nous avons finalement à calculer:

$$i = \int_0^\infty I dn \text{ avec } \begin{cases} I = 16 \pi^2 a^2 \rho^2 R^6 \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2 \\ dn = b R^2 e^{-gR} dR \\ \alpha = 4 \pi \frac{R}{\lambda} \sin \theta \end{cases}$$

Posons:

$$u = \frac{8 \pi r}{3 \lambda} \sin \theta$$

il vient:

$$i = K_1 \int_0^\infty (\sin \alpha - \alpha \cos \alpha)^2 \alpha^2 e^{-\frac{2\alpha}{u}} d\alpha$$

avec

$$K_1 = 8 \pi^2 n a^2 \rho^2 \left( \frac{r}{3} \right)^6 \left( \frac{2}{u} \right)^9$$

Les calculs sont un peu compliqués. On trouve:

$$\begin{aligned} i &= \frac{K_1}{8} \frac{u^9}{(1+u^2)^5} \left[ 3u^6 + 16u^4 + 35u^2 + 70 \right] \\ &= 8 \pi^2 a^2 n \rho^2 r^6 \left( \frac{2}{3} \right)^6 \left[ \frac{70+35u^2+16u^4+3u^6}{(1+u^2)^5} \right] \end{aligned}$$

Remarque:

si  $u = 0$  (cas de  $\theta = 0$ )

il vient:

$$i_0 = 8 \pi^2 a^2 n \rho^2 r^6 \left( \frac{2}{3} \right)^6 \times 70$$

il est facile de retrouver ce résultat par un calcul direct.

Lorsque  $2\theta = 0$

$$\left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2 = \frac{1}{9} \text{ et } I = \frac{16 \pi^2 a^2 \rho^2 R^6}{9}$$

$$i_0 = \int_0^\infty I dn = \int_0^\infty \frac{16}{9} \pi^2 a^2 \rho^2 b R^8 e^{-gR} dR$$

$$= \frac{16}{9} \pi^2 a^2 \rho^2 b \int_0^\infty R^3 e^{-gR} dR$$

$$= 8 \pi^2 a^2 n \rho^2 r^6 \left(\frac{2}{3}\right)^6 \times 70$$

Rappelons la signification des différentes lettres:

$a$  = amplitude diffractée par un électron

$\rho$  = densité cubique électronique de chaque particule

$r$  = rayon moyen des particules

$n$  = nombre de particules

$2\theta$  = angle du rayon primaire et du rayon diffracté.

### Application de ce calcul

Dans le cas du charbon de sucre la tache centrale a une largeur de 36 mm environ. On cesse de la voir lorsque l'intensité diffractée devient de l'ordre des intensités  $I_4$  ou  $I_5$  des anneaux 4 et 5 dans les radiogrammes des cokes posés durant le même temps soit 3 heures. (l'anneau 4 est généralement visible dans ces radiogrammes, l'anneau 5 pas toujours).

Or

$$I_4 \approx 2 \times 10^{-4} I_0 \quad \text{et} \quad I_5 \approx 10^{-4} I_0$$

Bien que la loi de répartition des intensités lumineuses ne soit pas la même dans le cas des particules à rayon constant (cas des cokes) et des particules à rayons variables (cas du charbon de sucre) nous pouvons obtenir une valeur approchée de  $r$  (rayon moyen) en cherchant pour quelle valeur de  $u$  nous aurons

$$10^{-4} i_0 < i < 2 \times 10^{-4} i_0$$

Cette condition est réalisée pour  $u = 4$  en effet

$$i_0 = 8 \pi^2 a^2 n \rho^2 r^6 \left(\frac{2}{3}\right)^6 \times 70 = 70 K$$

et

$$i = K \times \frac{70 + 35 \times 4^2 + 16 \times 4^4 + 3 \times 4^6}{(1 + 16)^5} \approx \frac{K \times 4 \times 16^3}{17^5}$$

$$\approx \frac{K}{100} \approx 1,5 \times 10^{-4} i_0$$

Or une tache de 36 mm correspond à

$$4\theta = 54^\circ; \theta = 13^\circ \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \sin \theta = 0,23$$

Nous pouvons donc écrire

$$4 = \frac{8 \pi r}{3 \lambda} \sin \theta = \frac{8 \pi r}{3 \lambda} \times 0,23$$

ce qui donne

$$\frac{r}{\lambda} \approx 2 \quad \text{et} \quad r \approx 3 \text{ \AA}$$

Les particules ont, en moyenne la même dimension que dans les cokes mais leur rayon est maintenant variable.

Au voisinage du bord de la tache  $\sin \theta \approx \frac{1}{4}$

et  $u = \frac{8 \pi r}{3 \lambda} \sin \theta$  est de l'ordre de 4. On peut écrire sensiblement par ailleurs  $i \approx \frac{3 K}{u^4}$

Divisons par 2 le temps de pose et cherchons la variation correspondante du diamètre de la tache.

$$\frac{1}{2} = \frac{di}{i} = -4 \frac{du}{u} = \frac{-4 \cos \theta d\theta}{\sin \theta}$$

$$\text{or } \sin \theta \approx \frac{1}{4} \quad \text{et} \quad \cos \theta \text{ voisin de } 1$$

$$\frac{di}{i} = \frac{1}{2} \approx -16 d\theta$$

$$|d\theta| \approx \frac{1}{32} \text{ de radian soit } \frac{180}{32 \pi} \text{ degrés.}$$

Et comme  $360^\circ$  correspondent à 240 mm la variation du diamètre de la tache sera de

$$4 \times \frac{180}{32 \pi} \times \frac{240}{360} \approx 5 \text{ mm}$$

La mesure est délicate cependant les radiogrammes du charbon de sucre semblent correspondre à cette loi.

Par contre, le noir d'acétylène, obtenu à basse température, présente une organisation plus poussée. A côté de particules de rayons variables le radiogramme montre, de plus, une structure qui le rapproche de la structure des cokes c'est-à-dire présence de nombreuses molécules en  $C_{12}$  (deux noyaux "benzéniques" sans

hydrogène distants de 3,4 Å-). On peut donc supposer que la destruction de la molécule d'acétylène à basse température serait précédée d'une polymérisation partielle:



puis départ d'hydrogène et formation de molécules en  $C_{12}$  ce qui expliquerait que le noir d'acétylène ne peut, dans l'industrie du caoutchouc, remplacer le "carbon-black" provenant de la combustion incomplète du méthane.

# STRUCTURE des COKES

Nous avons commencé par cette étude qui donne des résultats relativement simples. L'appareillage utilisé est l'appareillage employé couramment en diffractographie. Un générateur haute tension redressée et stabilisée de 20 à 40 kilovolts alimente un tube à rayons X - soit un tube scellé, soit un tube démontable - auquel on associe un groupe de pompage (pompe à palettes pour le vide primaire, pompe à diffusion de mercure et d'huile pour le vide poussé). L'anticathode dont dépend le rayonnement utilisé est constituée par du cuivre. Nous avons pour ce métal:

$$K\alpha_1 = 1,541 \text{ \AA} \quad K\alpha_2 = 1,537 \text{ \AA} \quad K\beta_1 = 1,389 \text{ \AA}$$

Sauf pour des angles  $\theta$  élevés les composantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  donnent généralement des réflexions confondues. Pour supprimer pratiquement la raie  $K\beta_1$  une épaisseur de nickel de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm suffit.

Il existe d'ailleurs des monochromateurs beaucoup plus rigoureux mais qui ont l'inconvénient de ne donner qu'un faisceau incident sur la matière peu intense. Nous les avons parfois employés, des poses de soixante heures et plus sont alors nécessaires.

La caméra cylindrique porte, suivant son axe de révolution, l'échantillon et, sur sa périphérie, le film. Elle est diamétralement traversée par le faisceau. Ce dernier pénètre par un diaphragme et sort par le puits de sortie éliminant le faisceau direct.

Le faisceau cylindrique et fin de rayons X (1 à 2 mm<sup>2</sup>) monochromatique frappe une baguette de quelques dixièmes de millimètres de diamètre (3 à 5) formée de poudre agglomérée

(technique Debije-Sherrer-Hull). L'échantillon n'est pas détruit par l'analyse diffractographique.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nos essais ont porté sur de très bons cokes métallurgiques obtenus industriellement.

Les radiogrammes obtenus sont différents des radiogrammes du graphite et il est nécessaire dès le départ d'abandonner l'hypothèse encore souvent admise suivant laquelle le coke serait formé de microparticules graphitées. Des méthodes chimiques n'avaient pas permis jusqu'à présent d'infirmar cette hypothèse intéressante mais malheureusement fausse.

L'examen même superficiel des radiogrammes prouve :

1) que les cokes ne sont pas constitués par de la matière cristallisée, les radiogrammes obtenus étant très différents des radiogrammes de raies;

2) que les cokes ne sont pas constitués par de la matière amorphe: dans ce cas on obtiendrait uniquement un voile uniforme.

3) qu'il ne s'agit pas d'un radiogramme de diffusion à l'infini: dans ce cas les anneaux seraient pratiquement équidistants.

Nous avons, pour expliquer les radiogrammes des cokes, émis l'hypothèse suivante: les cokes sont constitués par de petites particules de rayon sensiblement constant, de l'ordre

de quelques angströms, orientées d'une manière quelconque.

Cette hypothèse a été vérifiée dans toutes ses conséquences. Elle nous a même permis de compléter par le calcul les radiogrammes obtenus avec des temps de pose insuffisants et de prévoir de manière précise le temps de pose nécessaire à leur apparition.

Tous les cokes utilisés donnent, avec une circonférence de chambre de 240 mm:

A) une tache centrale (difficilement mesurable), ou Maximum central;

B) un premier anneau de diamètre 36 mm;

C) un second anneau de diamètre 58 mm;

D) certains cokes nous ont donné un troisième anneau de diamètre 78 mm;

E) tous donnent un quatrième anneau de diamètre 106 mm (faible);

F) tous donnent un cinquième anneau de diamètre 138 mm (très faible). (Voir figure 7).

Tous ces anneaux sont larges (4 mm environ) et leur largeur semble constante. Le temps de pose des radiogrammes a toujours été (sauf indications contraires) de trois heures.

Admettons au départ notre hypothèse de travail suivant laquelle les particules de coke sont de petites sphères à peu près homogènes du point de vue électronique, hypothèse simple qui tient compte des liaisons par covalence et qui a un vague sens statistique dans le cas de particules diversement orientées.

L'étude théorique précédemment faite nous permet d'écrire pour l'anneau 1. (Voir figure 8).

$$\alpha = 5,76 = 4 \pi \frac{R}{\lambda} \sin \theta_1$$

$$\text{avec } 4 \theta_1 = \frac{360}{240} \times 36$$

$$\text{d'où } \theta_1 = 13^\circ \frac{1}{2} \text{ et } \sin \theta_1 = 0,23$$

Nous en déduisons:

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{5,76}{4 \pi \times 0,23} = 1,95.$$

Pour l'anneau 2 nous aurons de même:

$$4 \theta_2 = \frac{360}{240} \times 58$$

$$\text{d'où } \theta_2 = 21^\circ \frac{3}{4} \text{ et } \sin \theta_2 = 0,37$$

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{9,10}{4 \pi \times 0,37} = 1,95.$$

Pour l'anneau 3 :

$$4 \theta_3 = \frac{360}{240} \times 78; \theta_3 = 29^\circ \frac{1}{4}; \sin \theta_3 = 0,49$$

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{12,33}{4 \pi \times 0,49} = 2,00.$$

Pour l'anneau 4:

$$4 \theta_4 = \frac{360}{240} \times 106; \theta_4 = 39^\circ \frac{3}{4}; \sin \theta_4 = 0,64$$

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{5 \pi}{4 \pi \times 0,64} = 1,96.$$

Pour l'anneau 5:

$$4 \theta_5 = \frac{360}{240} \times 138; \theta_5 = 51^\circ \frac{3}{4}; \sin \theta_5 = 0,78$$

$$\frac{R}{\lambda} = \frac{6 \pi}{4 \pi \times 0,78} = 1,93.$$

Montrons par un calcul d'incertitude que ces résultats sont bien concordants.

Prenons l'anneau 1 de diamètre  $l = 36 \pm 1$  mm.

$$4 \theta_1 = \frac{360}{240} l = \frac{3}{2} l \text{ (en degrés)}$$

$$\text{et } 4 d \theta_1 = \frac{3}{2} d l$$

$$d'où \quad d(\theta_1) = \frac{3}{8} d l$$

$$\text{soit } \frac{3}{8} \text{ de degré ou } \frac{3}{8} \times \frac{\pi}{180} \text{ radian}$$

$$d \left[ \sin(\theta_1) \right] = \cos(\theta_1) d(\theta_1)$$

$$\text{de l'ordre de } \frac{3}{8} \times \frac{\pi}{180} \approx \frac{1}{150}$$

(puisque  $\cos \theta_1$  voisin de 1).

$$\text{Comme } \frac{R}{\lambda} = \frac{5,8}{4 \pi \sin(\theta_1)}$$

il vient en prenant la différentielle logarithmique:

$$\frac{d\left(\frac{R}{\lambda}\right)}{\frac{R}{\lambda}} = \frac{-d[\sin(\theta_1)]}{\sin(\theta_1)} \text{ et } \frac{\left|\Delta\left(\frac{R}{\lambda}\right)\right|}{\frac{R}{\lambda}} < \frac{\frac{1}{150}}{0,2} \text{ ordre du } 1/30$$

$$\left|\Delta\frac{R}{\lambda}\right| \text{ est donc de l'ordre du } \frac{1}{15} < 0,07$$

$$\text{et } \frac{R}{\lambda} = 1,95 \pm 0,07 \quad 1,88 < \frac{R}{\lambda} < 2,02$$

Les résultats trouvés sont bien concordants. Les deux derniers sont vraisemblablement les plus proches de la réalité. Le troisième est discutable (difficulté de repérer l'anneau 3).

Nous prendrons dans la suite des calculs:

$$\frac{R}{\lambda} = 1,95 \text{ (moyenne des résultats, sauf le troisième)}.$$

Le rayon des particules serait donc de l'ordre de  $1,95 \times 1,54 = 3 \text{ Å}$ . Leur volume serait de l'ordre de  $110 \text{ Å}^3$ . Nous n'avons pu observer l'anneau 6. Il faut remarquer que l'anneau 5 apparaît à peine dans les radiogrammes posés 3 heures.

$$\text{Or } \frac{I_5}{I_6} = \left(\frac{5+2}{5+1}\right)^4 \text{ ordre de } 2.$$

Il faudra donc poser 6 heures au maximum

pour obtenir le sixième anneau. Nous avons réalisé cette expérience mais le voile de fond ne nous a pas permis d'observer ce dernier anneau.

En résumé notre hypothèse de base nous a permis une très bonne interprétation des radiogrammes de coke. Le tableau récapitulatif dressé en posant  $\frac{R}{\lambda} = 1,95$  nous montre la concordance entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

La largeur a peu près constante des anneaux s'explique également par le calcul. Nous avons trouvé (voir partie théorique):

$$d\theta = \frac{1}{16 \frac{R}{\lambda} \cos \theta}$$

( voir tableau I )

Pour les premiers anneaux on a  $\cos \theta$  voisin de 1;  $d\theta \approx \frac{1}{32}$  de radian, et pour la largeur totale de l'anneau  $1/8$  de radian, soit

$$\frac{180}{\pi} \times \frac{1}{8} \text{ degré et } \frac{180}{\pi} \times \frac{1}{8} \times \frac{240}{360} = \frac{36}{24} \text{ mm}$$

(environ 4 mm).

Il nous reste néanmoins à expliquer l'affaiblissement considérable de l'anneau 3 sur les radiogrammes et la non apparition du sixième et dernier anneau.

## DIMINUTION de l'INTENSITE de la RAIE 3

Nous avons fait les calculs en nous basant sur des particules sphériques diffusantes supposées pleines et homogènes. Si les particules sont creuses, de rayon externe  $R$  et de rayon interne  $r$ , l'expression de l'amplitude

Tableau I

| VARIATIONS DE LA FONCTION $B_1 = k R^3 \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)$ |                                                         |                       |                      |               |          |            |                |             |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------|----------|------------|----------------|-------------|--|
| COKES                                                                                                    | $\alpha = 4\pi \frac{R}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ | $\frac{3}{\alpha^2}$  | $\frac{9}{\alpha^4}$ | $\sin \theta$ | $\theta$ | $4 \theta$ | Anneau calculé | Anneau réel |  |
| Minimum 0                                                                                                | $0,955 \times \frac{3}{2} \pi$                          |                       |                      | 0,183         | 10° 30'  | 42°        | 28             |             |  |
| Anneau 1                                                                                                 | 5,76                                                    | $90 \times 10^{-3}$   | $8,1 \times 10^{-3}$ | 0,235         | 13° 30'  | 54°        | 36             | 35          |  |
| Minimum 1                                                                                                | $0,985 \times \frac{5}{2} \pi$                          |                       |                      | 0,316         | 18° 30'  | 74°        | 49             |             |  |
| Anneau 2                                                                                                 | 9,1                                                     | $36,3 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-3}$ | 0,371         | 21° 45'  | 87°        | 58             | 58          |  |
| Minimum 2                                                                                                | $0,991 \times \frac{7}{2} \pi$                          |                       |                      | 0,445         | 26° 30'  | 106°       | 71             |             |  |
| Anneau 3                                                                                                 | 12,33                                                   | $20 \times 10^{-3}$   | $4 \times 10^{-4}$   | 0,502         | 30° 10'  | 120° 40'   | 80,5           | 78          |  |
| Minimum 3                                                                                                | $4,5 \pi$                                               |                       |                      | 0,575         | 35°      | 140°       | 93             |             |  |
| Anneau 4                                                                                                 | 5 $\pi$                                                 | $12 \times 10^{-3}$   | $1,5 \times 10^{-4}$ | 0,64          | 39° 45'  | 159°       | 106            | 106         |  |
| Minimum 4                                                                                                | 5,5 $\pi$                                               |                       |                      | 0,705         | 45°      | 180°       | 120            |             |  |
| Anneau 5                                                                                                 | 6 $\pi$                                                 | $8,3 \times 10^{-3}$  | $70 \times 10^{-6}$  | 0,77          | 50° 30'  | 202°       | 135            | 138         |  |
| Minimum 5                                                                                                | 6,5 $\pi$                                               |                       |                      | 0,833         | 56° 30'  | 226°       | 151            |             |  |
| Anneau 6                                                                                                 | 7 $\pi$                                                 | $6 \times 10^{-3}$    | $36 \times 10^{-6}$  | 0,895         | 63° 30'  | 254°       | 169            | ?           |  |
| Minimum 6                                                                                                | 7,5 $\pi$                                               |                       |                      | 0,96          | 73° 45'  | 295°       | 197            |             |  |

OBSERVATIONS:  $\frac{R}{\lambda}$  a été pris dans ces calculs égal à 1,95. - Les maxima des amplitudes ont été calculés par rapport au maximum central (anneau 0) pris par convention égal à 1. D'où le maximum des amplitudes  $\frac{9}{\alpha^2}$  et des intensités  $\frac{9}{\alpha^4}$

Tableau II

| <p style="text-align: center;">V A R I A T I O N S</p> <p style="text-align: center;">DE LA FONCTION <math>B_2 = k r^3 \left[ \frac{\sin \beta - \beta \cos \beta}{\beta^3} \right]</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                 |                                              |                                                         |               |          |            |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|----------|------------|----------------|
| C O K E S                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $\beta = 4\pi \frac{r}{\lambda} \sin \theta$ | $\frac{3}{\beta^2} \times \left( \frac{r}{R} \right)^3$ | $\sin \theta$ | $\theta$ | $4 \theta$ | Anneau calculé |
| Minimum 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $0,955 \times \frac{3\pi}{2}$                |                                                         | 0,395         | 23°15'   | 93         | 62             |
| Anneau 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 5,76                                         | $9,9 \times 10^{-3}$                                    | 0,502         | 30°10'   | 120°40'    | 80,5           |
| Minimum 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $0,985 \times \frac{5\pi}{2}$                |                                                         | 0,675         | 42°30'   | 170°       | 113            |
| Anneau 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 9,1                                          | $4 \times 10^{-3}$                                      | 0,795         | 52°40'   | 210°40'    | 140,5          |
| Minimum 2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | $0,991 \times \frac{7\pi}{2}$                |                                                         | 0,95          | 72°      | 288        | 192            |
| <p><b>OBSERVATIONS :</b></p> <p>Nous avons pris</p> $r = R \times \frac{5,76}{12,33} = 3 \times \frac{5,76}{12,33} = 1,4 \text{ A}^0$ <p>Les maxima des amplitudes ont été calculés par rapport à l'amplitude de l'anneau central correspondent à la fonction</p> $B_1 = k R^3 \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right]$ <p>Ils sont donnés par la formule</p> $\frac{3}{\beta^2} \times \left( \frac{r}{R} \right)^3$ |                                              |                                                         |               |          |            |                |

sera de la forme  $B = B_1 - B_2$  avec

$$B_1 = k R^3 \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right] [1 + \cos^2 2\theta]$$

$$B_2 = k R^3 \left[ \frac{\sin \beta - \beta \cos \beta}{\beta^3} \right] [1 + \cos^2 2\theta]$$

L'anneau 3 correspond au deuxième maximum négatif de l'amplitude  $B_1$  (voir figure 9).

Peut-on avoir disparition complète de l'anneau 3 ?

Il faudrait pour cela:

$$R^3 \left[ \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right] = r^3 \left[ \frac{\sin \beta - \beta \cos \beta}{\beta^3} \right]$$

avec  $\alpha = 4\pi$

(valeur qui correspond au troisième anneau).

Il vient, en remarquant que  $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{R}{r}$  et en

posant  $\frac{r}{R} = u$

$$(\sin \alpha - \alpha \cos \alpha) - (\sin u \alpha - u \alpha \cos u \alpha) = 0$$

$$\text{ou } \frac{\sin \alpha - \sin u \alpha}{4\pi} - (\cos \alpha - u \cos 4\pi u) = 0$$

$$\frac{\sin \alpha - \sin u \alpha}{4\pi} \text{ étant très petit, il reste}$$

$$\cos \alpha - u \cos 4\pi u \approx 0 \text{ avec } \alpha = 4\pi$$

$$1 \approx u \cos 4\pi$$

ce qui ne peut être réalisé qu'avec  $u \gg 1$ .

Mais on peut obtenir une diminution sensible de l'intensité de l'anneau 3 si au deuxième maximum négatif de  $B_1$  ( $\alpha = 12,33$ ) correspond un premier maximum négatif de  $B_2$  ( $\beta = 5,76$ ).

Nous pourrions alors écrire

$$\alpha = 4\pi \frac{R}{\lambda} \sin \theta \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{R}{r} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{12,33}{5,76} \text{ ou } \frac{r}{R} = \frac{5,76}{12,33} = 0,466 \\ \beta = 4\pi \frac{r}{\lambda} \sin \theta \end{array} \right.$$

Le rayon externe de la particule est

$$1,95 \times 1,54 \approx 3 \text{ \AA}$$

Le rayon interne est  $0,466 \times 3 \approx 1,40 \text{ \AA}$  (côté de l'hexagone de graphite).

Calculons le rayon moyen

$$OB = \frac{1,4 + 3}{2} = 2,2 \text{ \AA}$$

( voir tableau II )

Calculons maintenant OA, distance de l'hexagone au centre :

$$OA^2 = 2,2^2 - 1,4^2 = 4,84 - 1,96 = 2,88$$

$$OA = \sqrt{2,88} = 1,7 \text{ \AA}$$

$$2 OA = 2 \times 1,7 = 3,4 \text{ \AA}$$

(voir figure 10)

## CONCLUSION

La molécule de carbone dans les cokes métallurgiques serait constituée par deux hexagones de graphite (distance C - C = 1,4 \AA) séparés par une distance de 3,4 \AA qui représente la distance des plans réticulaires du graphite (voir figure 11).

Le volume occupé par le molécule est de la formule  $k R^3$ .

Si on donne à k la valeur 5,6 (empilement compact) on peut calculer la masse volumique théorique par la formule:

$$5,6 R^3 \mu = \frac{12 \times 12}{N} \quad \left\{ \begin{array}{l} N \text{ nombre d'Avogadro} \\ R = 3 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ \mu \text{ en grammes par cm}^3 \end{array} \right.$$

d'où l'on tire :

$$\mu = \frac{12 \times 12}{60 \times 10^{22} \times 5,6 \times 3^3 \times 10^{-24}} \approx 1,6 \text{ g par cm}^3$$

Cette masse volumique représente bien la masse volumique réelle des coques de provenance diverse (poudre de coques d'anthracite, de charbons maigres, de charbons gras, cette poudre étant comprimée à une pression élevée de l'ordre de 3.000 kilos par cm<sup>2</sup>). Le coke métallurgique a une masse volumique nettement plus élevée: 1,9 g par cm<sup>3</sup>, ainsi que nous le verrons par la suite. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les carbonés ou radicaux carbonés provenant du craking des bitumes créent entre les molécules en C<sub>12</sub> des "ponts" qui donnent au coke métallurgique sa cohésion et sa résistance assez extraordinaire. On peut comparer le coke métallurgique à une matière plastique tridimensionnelle ou encore à un alliage "carbone-carbone" celui-ci se présentant sous deux formes nettement différenciées.

Si nous comparons les tableaux de variations des fonctions :

$$B_1 = k R^3 \left( \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right) \text{ avec } R = 3 \text{ A}^0$$

(action de la sphère totale)

$$\text{et } B_2 = k r^3 \left( \frac{\sin \beta - \beta \cos \beta}{\beta^3} \right) \text{ avec } r = 1,4 \text{ A}^0$$

(action de la sphère creuse)

où mieux si nous traçons sur un même graphique les courbes correspondantes nous voyons que l'anneau 3 est affaibli, l'anneau 4 renforcé, l'anneau 5 à la fois renforcé et déplacé dans le sens des  $\theta$  croissants (nous avons effectivement trouvé son diamètre de 138 mm au lieu des 135 calculés) et enfin l'anneau 6 est affaibli. En résumé nous avons assimilé les molécules de coke à des sphères creuses homogènes du point de vue électronique et avons négligé les réactions intermoléculaires.

L'accord entre les résultats théoriques et réels apparaît donc très satisfaisant étant donné le caractère forcément approximatif de la théorie.

Nous nous sommes posé le problème inverse du précédent: étant donnée la structure de la molécule de coke est-il possible de retrouver l'aspect du radiogramme? Rappelons brièvement l'aspect de ce radiogramme. En appelant  $2\theta$  l'angle du faisceau direct et du faisceau diffusé (angle de diffusion) le radiogramme se présente sous la forme de cinq anneaux en plus de l'anneau central :

Anneau central ou anneau (0)

Premier anneau ou anneau (1)

$$\text{pour } \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,153 \text{ (intense)}$$

Deuxième anneau ou anneau (2)

$$\text{pour } \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,24 \text{ (intense)}$$

Troisième anneau ou anneau (3)

$$\text{pour } \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,32 \text{ (mal défini)}$$

Quatrième anneau ou anneau (4)

$$\text{pour } \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,415 \text{ (faible)}$$

Cinquième anneau ou anneau (5)

$$\text{pour } \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,50 \text{ (très faible)}$$

### Première méthode de calcul

On peut employer, pour calculer l'intensité diffusée dans une direction donnée, par des particules supposées orientées de manière absolument quelconque, la formule dite de Debye :

$$I = K \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p F_i F_j \frac{\sin kx_{ij}}{kx_{ij}}, \text{ avec } k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$2\theta$  : angle de diffusion.

$x$  : distance de deux atomes.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement supposé monochromatique.

$F_\theta$  : facteur de diffusion atomique.

Appliquée dans ce cas particulier, la formule devient :

$$I = 12 KF_0^2 \left[ 1 + \frac{2 \sin(ka)}{ka} + \frac{2 \sin(ka\sqrt{3})}{ka\sqrt{3}} + \frac{\sin(2ka)}{2ka} + \frac{\sin(kb)}{kb} + \frac{2 \sin k\sqrt{b^2 + a^2}}{k\sqrt{b^2 + a^2}} + \frac{2 \sin k\sqrt{b^2 + 3a^2}}{k\sqrt{b^2 + 3a^2}} + \frac{\sin k\sqrt{b^2 + 4a^2}}{k\sqrt{b^2 + 4a^2}} \right]$$

avec

$$a = 1,4 \text{ \AA}$$

$$b = 3,4 \text{ \AA}$$

Les calculs sont à la fois simples et fastidieux. Nous les avons traduit par un graphique (fig.13). La

courbe I en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ainsi obtenue explique les anneaux (1), (3), (4), les anneaux (2) et (5) n'apparaissant pas. Mais l'anneau (2) expérimental est à la fois faible et mal défini (nous avons d'ailleurs, dans notre premier calcul, tiré profit de cet affaiblissement), l'anneau (5) expérimental étant par ailleurs très faible. En outre, le microphotomètre, moins sensible que l'œil, n'indique pas ces deux anneaux, si bien qu'on ne peut être que frappé par la ressemblance entre la courbe enregistrée au microphotomètre et la courbe donnée par le calcul précédent, tout au moins à partir

de  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,12$  (premier minimum). Il n'en reste pas moins vrai que du point de vue théorique une difficulté subsiste. Elle est due au fait que la formule de Debye est une formule mathématique commode, mais dont l'établissement suppose essentiellement que les différents vecteurs biatomiques aient les uns par rapport aux autres toutes les directions possibles, ou, si l'on préfère, que la probabilité pour qu'un vecteur biatomique fasse un angle  $\mu$  avec un axe donné est supposée indépendante de la probabilité pour qu'un autre vecteur biatomique fasse l'angle  $\mu$  avec le même axe. Or, dans une molécule d'un corps solide les atomes sont invariablement liés les uns aux autres (tout au moins en première approximation) et il est nécessaire d'en tenir compte avant de passer à l'effet d'ensemble. D'où une seconde méthode de calcul bien plus compliquée que la première, mais qui, suivant pas à pas la réalité physique des phénomènes, nous donnera des résultats bien plus satisfaisants.

### III. - Seconde méthode de calcul.

Calculons tout d'abord l'amplitude diffusée dans une direction donnée par une particule (fig. 12).

Pour deux atomes tels que A et B supposés punctiformes, l'amplitude diffractée sera de la forme  $2A \cos \frac{\varphi}{2}$ .

A : amplitude diffractée par un atome

$$\varphi = \frac{4\pi}{\lambda} \times 2a \times \sin \theta \times \cos \mu \quad \text{avec} \quad \begin{cases} a = 1,4 \text{ \AA} \\ \cos \mu = \sin \gamma \cos \beta \end{cases}$$

Si les atomes ne peuvent pas être considérés comme punctiformes, ce qui est le cas dans cette étude, il y a lieu de tenir compte du facteur de diffusion atomique F. L'amplitude diffusée par les six atomes de l'hexagone supérieur sera, compte tenu que O<sub>1</sub> est centre de symétrie de cet hexagone, de la forme :

$$2AF_0 \left[ \cos \left( \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \cos \beta \right) + \cos \left[ \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \cos \left( \beta + \frac{\pi}{3} \right) \right] + \cos \left[ \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \cos \left( \beta + \frac{2\pi}{3} \right) \right] \right]$$

et pour la particule, compte tenu que O est centre de symétrie de la particule :

$$4AF_0 \left[ \cos \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \cos \beta \right] + \dots \left[ \cos \left( \frac{4\pi b}{\lambda} \sin \theta \cos \gamma \right) \right]$$

Pour N particules orientées d'une manière quelconque, la probabilité pour que  $\overrightarrow{AB}$  fasse l'angle  $\beta$  avec  $\overrightarrow{AN'}$  est :  $\frac{d\beta}{2\pi}$ ,

et la probabilité pour que l'axe de la molécule fasse l'angle  $\gamma$  avec la bissectrice  $\overrightarrow{AN}$  de l'angle du rayon incident et du rayon diffusé est égale au quotient de la surface de l'anneau sphérique découpé par l'angle  $d\gamma$ , par la surface totale de la sphère, c'est-à-dire :

$$\frac{2\pi \sin \gamma d\gamma}{4\pi} = \frac{\sin \gamma d\gamma}{2}$$

Si N est grand et en ne tenant pas compte, en première approximation, des réactions interparticulaires, l'intensité diffusée s'écrira :

$$I = 16A^2F_0^2N \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[ \cos \left( \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \cos \beta \right) + \dots \right]^2 \left[ \cos \left( \frac{4\pi b}{\lambda} \sin \theta \cos \gamma \right) \right]^2 \frac{d\beta}{2\pi} \times \frac{\sin \gamma d\gamma}{2}$$

En résumé, nous partons d'une particule formée de douze atomes de carbone, disposés aux sommets d'un

prisme hexagonal régulier. Nous calculons l'intensité diffusée par les douze atomes, d'après leurs positions relatives, puis nous admettons :

1° Que cet ensemble de douze atomes peut avoir une position quelconque par rapport à l'axe du prisme hexagonal (par rotation) ;

2° Que l'axe de ce prisme peut avoir une orientation quelconque dans l'espace.

Notre calcul correspond donc à un très grand nombre de particules possédant douze atomes placés aux sommets d'un prisme hexagonal régulier, ces particules ayant toutes les orientations possibles.

1° Cas où  $\theta$  est très petit (diffusion aux angles faibles).

$$\left. \begin{aligned} \text{Posons } A_1 &= \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma \\ B_1 &= \frac{4\pi b}{\lambda} \sin \theta \cos \gamma \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &A_1 \text{ et } B_1 \text{ sont petits.} \end{aligned}$$

La formule de Taylor nous montre que :

$$\begin{aligned} \cos(A_1 \cos \beta) + \cos\left[A_1 \cos\left(\beta + \frac{\pi}{3}\right)\right] \\ + \cos\left(A_1 \cos\left(\beta + \frac{2\pi}{3}\right)\right) \simeq 3 - 3 \frac{A_1^2}{4} \end{aligned}$$

quel que soit  $\beta$  (en négligeant les infiniments petits d'ordre supérieur à 2).

De même :

$$\cos(B_1) \simeq 1 - \frac{B_1^2}{2}$$

L'amplitude devient, pour une particule :

$$12 A F_0 \left(1 - \frac{A_1^2}{4}\right) \left(1 - \frac{B_1^2}{2}\right) \simeq 12 A F_0 \left[1 - \frac{A_1^2}{4} - \frac{B_1^2}{2}\right]$$

et l'intensité :

$$144 A^2 F_0^2 \left[1 - \frac{A_1^2}{2} - B_1^2\right]$$

Pour toutes les molécules, il vient :

$$I = 144 A^2 F_0^2 N \int_0^\pi \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \sin^2 \gamma - \left( \frac{4\pi b}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \cos^2 \gamma \right] \frac{\sin \gamma d\gamma}{2}$$

ce qui donne après quelques calculs :

$$\begin{aligned} I &= 144 A^2 F_0^2 N \left[ 1 - \left( \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \left[ \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} \right] \right] \\ &= 144 A^2 F_0^2 N \left[ 1 - \left( \frac{4\pi \theta}{\lambda} \right)^2 \left[ \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} \right] \right] \end{aligned}$$

et en supposant les atomes punctiformes :

$$I = I_0 \left[ 1 - h^2 \left[ \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} \right] \right]$$

avec

$$h = \frac{4\pi\theta}{\lambda}$$

D'après le calcul de A. Guinier, une sphère de rayon R agit suivant la formule :

$$I = I_0 \left[ 1 - h^2 \frac{R^2}{5} \right]$$

La comparaison des deux formules nous donne immédiatement :

$$\frac{R^2}{5} = \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} = \frac{1,4^2}{3} + \frac{3,4^2}{12} \quad R = 2,84 \text{ Å} ;$$

ce résultat est d'ailleurs à prévoir puisque le rayon de giration de la particule :  $\rho^2 = \frac{3}{5} R^2$ , doit être a priori

égal à  $a^2 + \frac{b^2}{4}$

La valeur ainsi trouvée (2,84 Å) est un peu plus faible que la valeur que nous avons adoptée (3 Å) dans notre premier article. Est-ce à dire que la diffusion aux angles faibles appliquée dans les mêmes conditions d'approximation (c'est-à-dire en négligeant les réactions interparticulaires) donnerait la valeur 2,84 Å? En fait, il faut tenir compte du facteur de diffusion atomique en ne négligeant dans son expression que les infiniment petits d'ordre supérieur à 2. Ce facteur peut se mettre empiriquement sous la forme :

$$F = F_0 \left( 1 - C \frac{\theta^2}{\lambda^2} \right), \quad C \text{ étant une constante,}$$

$$\text{et} \quad F_0^2 \simeq F_0^2 \left( 1 - 2 C \frac{\theta^2}{\lambda^2} \right)$$

Nous avons donc en toute rigueur :

$$\begin{aligned} I &= N I_0 \left( 1 - 2 C \frac{\theta^2}{\lambda^2} \right) \left[ 1 - h^2 \left( \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} \right) \right] \\ &\simeq N I_0 \left[ 1 - h^2 \left( \frac{a^2}{3} + \frac{b^2}{12} + \frac{2C}{16\pi^2} \right) \right] \end{aligned}$$

La méthode de diffusion aux angles faibles, en supposant qu'elle soit applicable dans le cas des cokes (nous verrons tout à l'heure ce qu'il faut penser de cette supposition), nous donnerait donc en fait un rayon particulaire un peu supérieur à 2,84 Å. Malheureusement, la constante C, qui intervient dans le terme correctif, est bien mal déterminée.

Pauling et Sherman (*Zeits-Krist*, 81, 1932) donnent :

$$F_0 = 6 \quad \text{et} \quad F_0 = 5,2 \quad \text{pour} \quad \frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,1 \simeq \frac{\theta}{\lambda}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$F_0 = 6 \left[ 1 - C \frac{\theta^2}{\lambda^2} \right] = 6 \left[ 1 - C \times \frac{1}{100} \right] = 5,2 \text{ d'où } C = \frac{40}{3} ;$$

le terme correctif est :

$$\frac{2C}{16\pi^2} = \frac{2 \times 40}{3 \times 16\pi^2} \simeq \frac{1}{6}$$



ne peut se faire que par les méthodes classiques de calcul approché. Nous avons employé plusieurs de ces méthodes, qui sont d'ailleurs fort longues. La fonction  $Y$ , qui ne dépend plus évidemment que de  $\theta$  et  $\gamma$ , présente trois maxima :

un maximum (déjà étudié) pour  $\frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma = 0$ ,

un maximum pour  $\frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma = \frac{4\pi}{3}$ ,

un maximum très accentué pour  $\frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta \sin \gamma = \frac{4\pi\sqrt{3}}{3}$ ,

les minima étant presque nuls.

L'intensité diffusée par toutes les particules sera pratiquement maximum si l'on a, à la fois :

premier cas :

$$\begin{cases} \sin \gamma \times \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi}{3} \\ \cos \gamma \times \frac{4\pi b}{2\lambda} \sin \theta = k_1\pi \end{cases}$$

ou, deuxième cas :

$$\begin{cases} \sin \gamma \times \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi\sqrt{3}}{3} \\ \cos \gamma \times \frac{4\pi b}{2\lambda} \sin \theta = k_1\pi \end{cases}$$

Examinons les deux cas successivement.

— *Premier cas :*

$$\begin{cases} \sin \gamma \times \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi}{3} \quad (1) \\ \cos \gamma \times \frac{4\pi b}{2\lambda} \sin \theta = k_1\pi \quad (2) \end{cases}$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| $k_1$ | $\text{tg } \gamma$ | $\cos \gamma$ | $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ | Observations | Correspondance               |
|-------|---------------------|---------------|-------------------------------|--------------|------------------------------|
| 0     | $\infty$            | 0             | 0,24                          | Anneau (2)   | Raie forte 100 du graphite.  |
| 1     | 1,62                | 0,63          | 0,28                          | Non observé  | Raie faible 102 du graphite. |
| 2     | 0,81                | 0,78          | 0,38                          | Non observé  | Raie faible 104 du graphite. |
| 3     | 0,54                | 0,88          | 0,51                          | Non observé  | Raie 106 non observée.       |
| 4     | 0,405               | 0,93          | 0,64                          | Non observé  | Raie 108 non observée.       |

Nous retrouvons ainsi avec une excellente approximation l'anneau expérimental (2). Par contre, les anneaux

correspondants à  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,28, 0,38, 0,51, 0,64$  ne s'observent pas sur les radiogrammes. Il ne faut d'ailleurs pas s'en étonner, le maximum de  $Y$  donné par ce premier cas n'étant que moyennement accentué. De plus, lorsque  $k_1$  augmente,  $\sin \gamma$  et la probabilité diminuent ; par ailleurs  $\theta$  augmente et l'influence du

facteur de diffusion atomique se fait plus fortement sentir.

La correspondance entre les anneaux et les raies du graphite n'est pas due au hasard. La distance de Bragg définie par les relations (1) et (2) se calcule aisément et vaut :

$$\frac{6ab}{\sqrt{16b^2 + 36a^2k_1^2}}$$

Les distances réticulaires du graphite sont déterminées par la formule

$$d_{hkl} = \frac{6ab}{\sqrt{16b^2[h^2 + k^2 + hk] + 9a^2l^2}} \quad \text{avec } a = 1,4 \text{ \AA} \\ b = 3,4 \text{ \AA}$$

Les deux valeurs sont égales si

$$h_1 = 1 \quad k = 0 \quad l = 2k_1.$$

Un anneau d'indice  $k_1$  correspond donc à la raie (1, 0, 2  $k_1$ ) du graphite.

— *Deuxième cas :*

$$\begin{cases} \sin \gamma \times \frac{4\pi a}{\lambda} \sin \theta = \frac{4\pi\sqrt{3}}{3} \quad (1) \text{ Maximum très accentué} \\ \cos \gamma \times \frac{4\pi b}{2\lambda} \sin \theta = k_1\pi \quad (2) \end{cases}$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| $k_1$ | $\text{tg } \gamma$ | $\cos \gamma$ | $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ | Observations | Correspondance              |
|-------|---------------------|---------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|
| 0     | $\infty$            | 0             | 0,41                          | Anneau (4)   | Raie forte 110 du graphite. |
| 1     | 2,8                 | 0,34          | 0,43                          |              | Raie forte 112 du graphite. |
| 2     | 1,4                 | 0,58          | 0,50                          | Anneau (5)   | Raie forte 114 du graphite. |
| 3     | 0,93                | 0,73          | 0,61                          | Non observé  | Raie 116 du graphite.       |
| 4     | 0,70                | 0,82          | $\times$                      | $\times$     | $\times$                    |

Nous retrouvons ainsi avec une excellente approximation les anneaux expérimentaux (4) et (5). La correspondance entre les anneaux et les raies du graphite n'est pas fortuite. La distance de Bragg définie par les relations (1) et (2) se calcule aisément et vaut :

$$\frac{6ab}{\sqrt{48b^2 + 36a^2k_1^2}}$$

En comparant cette distance à la distance réticulaire du graphite, on voit qu'elles sont égales si  $h = k = 1$  et  $l = 2k_1$ .

Un anneau d'indice  $k_1$  correspond maintenant à la raie (1, 1, 2  $k_1$ ) du graphite.

## Conclusions.

Les particules en  $C_{12}$ , orientées de manière quelconque, peuvent théoriquement donner des anneaux :

1° Correspondant aux raies 0, 0, 2  $k_1$  du graphite (à une légère correction près).

2° Correspondant aux raies 1, 0, 2  $k_1$  du graphite.

3° Correspondant aux raies 1, 1, 2  $k_1$  du graphite.

$k_1$  entier positif  $\leq 4$ .

Tous ces anneaux ne sont pas observables ; il faut tenir compte de la probabilité, du facteur de diffusion atomique... comme nous l'avons indiqué dans cette étude. Nous pouvons résumer la discussion de la manière suivante en ce qui concerne les anneaux expérimentaux :

$\sin \theta$

L'anneau (1) intense, défini par  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,153$ , correspond, à une légère correction près, à la raie (0, 0, 2) du graphite.

*Il est lié à la « structure graphitique » de la particule.*

$\sin \theta$

L'anneau (2) intense, défini par  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,24$ , correspond à la raie (1, 0, 0) du graphite.

*Il est lié à la « structure benzénique » de la particule.*

$\sin \theta$

L'anneau (3) faible et mal défini par  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,31$  correspond, à une légère correction près, à la raie (0, 0, 4) du graphite.

*Il est lié à la « structure graphitique » de la particule.*

$\sin \theta$

L'anneau (4) faible, défini par  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,415$ , correspond à la raie (1, 1, 0) du graphite.

*Il est lié à la « structure benzénique » de la particule.*

$\sin \theta$

L'anneau (5) très faible, défini par  $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0,50$ ,

correspond à la raie (1, 1, 4) du graphite.

*Il est lié aux deux structures de la particule.*

Les anneaux du coke correspondent, à peu près ou exactement, suivant les cas, à des raies du graphite, mais certaines raies du graphite ne trouvent pas leur équivalent dans les cokes, ainsi que nous venons de le montrer. Ces conclusions nous permettent de suivre non le processus, mais, tout au moins, la progression de la graphitisation des cokes portés à hautes températures. C'est ainsi que le coke métallurgique chauffé vers 2 000 °C donne en diffractographie électronique un dédoublement de l'anneau (4) en deux anneaux fins correspondants aux raies 110 et 112 du graphite. C'est une preuve probable de graphitisation, mais ce n'est pas une preuve absolue puisque les particules en  $C_{12}$  peuvent théoriquement donner ces deux anneaux. On observe également un dédoublement de l'anneau (2) en deux anneaux correspondants aux raies 100 et 101 du graphite. C'est une preuve *absolue* de graphitisation, puisque les particules en  $C_{12}$  ne peuvent donner l'anneau correspondant à la raie 101.

D'autres phénomènes : apparition de la raie faible 103, très légers déplacements des anneaux 004 [anneau (3)] et 002 [anneau (1)] vers les  $\theta$  décroissants, par suite de la suppression des termes correctifs, sont intéressants du point de vue théorique, mais trop peu marqués pour présenter un intérêt pratique comparable au dédoublement de l'anneau (2).

## STRUCTURE de l' ANTHRACITE

Nous avons opéré sur de l'anthracite provenant du bassin de Vicoigne: la finesse des grains était inférieure à  $150 \mu$ . Le charbon était desséché par chauffage préalable à  $105^\circ$  durant  $3/4$  d'heure.

Teneur en matières volatiles 6,9 %.

Nous avons opéré sur des échantillons aussi homogènes et aussi voisins les uns des autres que possible (voir technique de la préparation des échantillons). Chaque échantillon a été porté à une température bien déterminée (à quelques degrés près) durant une heure, à savoir :

$0^\circ$   $400^\circ$   $500^\circ$   $600^\circ$   $700^\circ$   $800^\circ$   $900^\circ$   $950^\circ$ .

Une fraction de chaque échantillon a

servi à l'obtention d'un radiogramme. L'autre part a été agglomérée sous une pression de  $3.000 \text{ kg par cm}^2$  dans un cylindre de section constante ( $1,47 \text{ cm}^2$ ) de façon à permettre l'étude de la résistivité au pont de Wheatstone. Nous en avons profité pour déterminer géométriquement la densité réelle de l'échantillon. Trois échantillons ont été enfournés directement à  $700^\circ$ ,  $800^\circ$ ,  $900^\circ$ , afin de déterminer éventuellement l'influence d'une chauffe brutale sur le charbon utilisé.

Un dernier échantillon a servi à l'étude dilatométrique. Cette étude a montré que durant le chauffage l'anthracite garde un volume sensiblement constant (très légère contraction).

Le tableau suivant résume les essais de résistivité :

| ANTHRACITE (Vicoigne) |             |                           |                    | Finesse des grains            | < $150 \mu$         |                        |
|-----------------------|-------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------|
|                       |             |                           |                    | Matières volatiles            | 6,9 %               |                        |
|                       |             |                           |                    | Section constante du cylindre | $1,47 \text{ cm}^2$ |                        |
|                       |             |                           |                    | Masse constante               | 2 g                 |                        |
| N° de référence       | Température | Hauteur en cm du cylindre | Résistance (ohms)  | Résistivité (ohms par cm)     | Densité calculée    |                        |
| 2                     | $0^\circ$   | 0,87                      | $1,5 \times 10^6$  | $2,5 \times 10^6$             | 1,56                |                        |
| 3                     | $400^\circ$ | 0,87                      | $0,6 \times 10^6$  | $10^6$                        | 1,56                |                        |
| 4                     | $500^\circ$ | 0,87                      | $0,32 \times 10^6$ | $0,54 \times 10^6$            | 1,56                |                        |
| 5                     | $600^\circ$ | 0,885                     | $0,12 \times 10^6$ | $0,2 \times 10^6$             | 1,54                |                        |
| 6                     | $700^\circ$ | 0,89                      | 3200               | 5280                          | 1,53                |                        |
| 7                     | $800^\circ$ | 0,86                      | 0,63               | 1,076                         | 1,58                |                        |
| 8                     | $900^\circ$ | 0,805                     | 0,0288             | 0,0527                        | 1,69                |                        |
| 9                     | $950^\circ$ | 0,81                      | 0,0173             | 0,0314                        | 1,68                |                        |
| 10                    | $700^\circ$ | 0,87                      | 1500               | 2535                          | 1,56                | } en fournement direct |
| 11                    | $800^\circ$ | 0,87                      | 0,441              | 0,745                         | 1,56                |                        |
| 12                    | $900^\circ$ | 0,85                      | 0,0254             | 0,044                         | 1,60                |                        |

## STRUCTURE de l' ANTHRACITE AU-DESSOUS de 400°

L'aspect des radiogrammes fait penser aux anneaux de Fraunhofer (phénomène des couronnes). Chaque particule de charbon peut être considérée comme un petit écran circulaire (au moins en première approximation). Cette méthode - ainsi que le font remarquer MM. Brusset Devaux, Guinier (Comptes rendus à l'Académie des Sciences, 1943, page 152) - donne la dimension de la particule quel que soit l'arrangement des atomes au sein de celle-ci, qu'elle soit à l'état amorphe ou cristallisé. Ces physiciens ont appliqué la méthode aux lignites et ont trouvé des rayons particuliers de l'ordre de 50 Å°. Nous trouverons pour l'anthracite des rayons beaucoup plus faibles (6 Å°) et la méthode devient plus facile à appliquer puisque pour une même longueur d'onde (celle de la raie Cu K α) un calcul simple montre que la distance entre deux anneaux successifs devient plus de huit fois plus grande. Cette méthode n'est valable que si le diamètre angulaire de la source à l'infini est très petit, nettement inférieur au rayon angulaire  $\varepsilon = 1,22 \frac{\lambda}{2 R}$  de la tache de diffraction (Bruhat Optique page 235).

Or  $\varepsilon$  est ici de l'ordre de  $1,22 \times \frac{1,54}{12} \approx 6$  de radian.

La source "à l'infini" est située à une distance de  $\frac{240}{2 \pi}$  mm du bâtonnet d'anthracite, son diamètre angulaire  $= \frac{5/10}{240/2 \pi} \approx \frac{1}{80}$  de radian.

1/80 est très nettement inférieur à 1/6.

L'équidistance des anneaux (différence des rayons) est de 5 mm environ sur les radiogrammes obtenus. Nous pouvons donc écrire, R étant le rayon de la particule et  $i_k$  l'angle de diffraction correspondant à l'anneau brillant (noir sur le radiogramme) d'ordre k:

$$i_k = \frac{\lambda}{2 \pi R} \left[ k \pi + \frac{3 \pi}{4} \right] = \frac{\lambda}{2 R} \left[ k + \frac{3}{4} \right]$$

$$i_{k+1} = \frac{\lambda}{2 \pi R} \left[ k \pi + \pi + \frac{3 \pi}{4} \right] = \frac{\lambda}{2 R} \left[ k + 1 + \frac{3}{4} \right]$$

Ces formules ne sont valables que pour k assez grand. Pour le premier anneau il y a lieu de prendre 5,136 et non  $\pi + \frac{3}{4}\pi$ , pour le second 8,417 et non  $2\pi + \frac{3}{4}\pi$ , pour le troisième 11,620 et non  $3\pi + \frac{3}{4}\pi$  ...

On en tire:

$$i_{k+1} - i_k = \frac{\lambda}{2 R} = 5 \times \frac{2 \pi}{240}$$

(la circonférence de la chambre étant de 240 mm).

$$\frac{\lambda}{2 R} = \frac{\pi}{24} \text{ et } R = \frac{12 \lambda}{\pi} = \frac{12 \times 1,54}{\pi} \approx 6 \text{ Å}^\circ.$$

Notre hypothèse de base suivant laquelle chaque particule carbonée agit vis à vis des rayons X comme un écran circulaire n'est vraie qu'en première approximation. Le calcul qui admet des particules sphériques et qui tient compte de la pénétration des rayons X dans ces particules nous a donné un rayon particulier un peu plus faible (5,7 Å°).

L'existence du premier anneau sur les radiogrammes n'est pas douteuse mais son diamètre est difficilement mesurable (voile central). Le 2ème anneau de diamètre théorique 30 mm est en fait très large (30 à 36 mm) ce qui semble indiquer que dans l'anthracite à froid il y aurait déjà des particules de rayon 3 Å° (molécules en C<sub>12</sub> rencontrées dans les cokes). Ces particules donnent d'ailleurs un anneau supplémentaire flou et large de 58 mm environ comme dans les cokes.

Par contre il semble que l'anthracite contienne très peu de particules à rayons variables (voir partie théorique). L'anthracite a une teneur en matières volatiles faible (6,9 %

dans les échantillons étudiés). Ces matières volatiles ont d'ailleurs une autre origine que la décomposition des particules à rayons variables, ainsi que nous le verrons par la suite.

Différentes raisons nous amènent à penser que l'anthracite froid est organisé suivant un empilement compact.

1°) L'anthracite chauffé à 400° donne un empilement compact de sphères de 3 Å sans variation appréciable de densité réelle.

2°) Nous verrons que cette hypothèse nous donne une structure moléculaire de l'anthracite vraisemblable et voisine de celle qu'ont proposée certains auteurs ayant essayé d'expliquer les propriétés chimiques de l'anthracite.

Admettons donc provisoirement comme hypothèse de travail la structure compacte de l'anthracite froid.

L'anthracite froid ayant une densité réelle voisine de celle des cokes non métallurgiques (1,6) nous avons le nombre d'atomes carbonés dans la molécule qui doit être de l'ordre de :

$$12 \times \left(\frac{5,7}{3}\right)^2 = 84$$

On peut imaginer que la molécule se compose de 2 nappes de 42 atomes de carbone séparées par une distance de 3,4 Å. Chaque nappe est inscrite dans une circonférence de

$$4 \times 1,395 = 5,58 \text{ Å de rayon.}$$

Le rayon de la molécule serait

$$\sqrt{5,58^2 + 1,7^2} = 5,8 \text{ Å}$$

nombre très voisin de celui que donnent les radiogrammes (voir figure 14).

Il faut d'ailleurs tenir compte du fait que nous venons de calculer le rayon géométrique et que le rayon de la sphère dans laquelle la densité électronique est nettement différente de celle du milieu ambiant n'est pas défini avec une grande précision. De plus ce rayon peut être assez différent du rayon géomé-

trique ainsi que nous l'avons constaté dans le cas des cokes. Ici il s'en rapproche, la molécule étant beaucoup plus volumineuse. On peut s'étonner de le trouver un peu inférieur au rayon géométrique, mais il est facile de constater que les atomes périphériques ne sont pas équidistants du centre de symétrie de la molécule et que 5,8 Å représentent la distance des atomes les plus éloignés au centre de cette molécule.

Du point de vue chimique la structure que nous proposons donne, en admettant comme on le fait généralement, que seuls les atomes périphériques sont porteurs d'hydrogène, un pourcentage de

$$\frac{2 \times (3 \times 6)}{(84 \times 12) + (2 \times 3 \times 6)} \approx 3,5 \%$$

d'hydrogène, nombre de même ordre de grandeur que ceux qui sont généralement cités à la suite des résultats fournis par l'analyse élémentaire. Il y aurait en plus pour chaque molécule un ou deux atomes d'oxygène. Ces atomes forment peut-être, ainsi que l'affirment certains auteurs, des "ponts oxygène" entre les différentes molécules.

Comme des liaisons existent entre les deux nappes carbonées il est possible que seuls les deux hexagones centraux possèdent une structure benzénique les autres s'apparentant aux cyclanes, ce qui expliquerait que, sous l'effet des oxydants énergiques, l'anthracite puisse donner l'acide mellitique les cyclanes étant plus sensibles à l'oxydation que le noyau aromatique particulièrement résistant. Enfin notre schéma très proche de celui proposé par différents chimistes explique bien que sous l'action d'un chauffage modéré l'anthracite puisse donner des molécules identiques en  $C_{12}$ .

Nous avons observé à 500° un changement important dans la structure de l'anthracite. On observe à cette température les anneaux du coke (molécules en  $C_{12}$ ) sans variation appréciable de la densité réelle.

## CONCLUSION

L'anthracite froid serait formé de molécules en  $C_{84}$  de rayon  $5,7 \text{ \AA}$ , constituées par deux nappes carbonées séparées par une distance de  $3,4 \text{ \AA}$ . Ces molécules formant un empilement compact. D'après les radiogrammes il n'y aurait pratiquement pas dans l'anthracite de molécules à rayons variables (bitumes). Il est possible que des ponts contenant de l'oxygène en liant les différentes molécules donnent une certaine cohésion à l'anthracite qui apparaît néanmoins comme une roche dure et cassante.

Par chauffage à  $500^\circ$  les molécules en  $C_{84}$  se dépolymérisent en donnant des molécules en  $C_{12}$  formant un empilement compact. Les nouvelles molécules identiques à celles qu'on trouve dans le coke métallurgique sont constituées par deux hexagones de graphite séparés par une distance de  $3,4 \text{ \AA}$ . Mais alors que dans le coke métallurgique les molécules sont reliées entre elles par des atomes de carbone provenant du craking des bitumes, les particules en  $C_{12}$  sont ici indépendantes et sont de véritables molécules. L'anthracite donne un coke dur et pulvérulent.

| Température | Perte en Mat.vol. |
|-------------|-------------------|
| 100         | 0,45 %            |
| 200         | 1,40 %            |
| 300         | 1,75 %            |
| 400         | 2,05 %            |
| 500         | 2,45 %            |
| 600         | 2,70 %            |
| 700         | 3,45 %            |
| 800         | 5,00 %            |
| 900         | 6,10 %            |
| 950         | 6,8 %             |
| 1000        | 6,8 %             |

Nous avons déterminé la perte de matières volatiles à différentes températures et nous avons obtenu les résultats ci-contre.

Ce tableau semble prouver, compte tenu des résultats obtenus par l'étude des radiogrammes et de l'analyse des gaz que:

1) jusqu'à  $200^\circ$  les gaz sont formés presque exclusivement de vapeur d'eau qu'un long séchage à  $120^\circ$  n'a pu éliminer en totalité;

2) de  $200$  à  $500^\circ$  les gaz formés principalement d'oxyde de carbone puis de gaz carbonique proviendraient de la rupture des ponts entre les molécules en  $C_{84}$ ;

3) au-dessus de  $500^\circ$  les gaz sont constitués en presque totalité par de l'hydrogène, résidu de la rupture des molécules en  $C_{84}$ .

Il est assez curieux que la perte en hydrogène ne soit pas plus brutale.

On peut imaginer que les molécules en  $C_{12}$  provenant des hexagones non centraux perdent leur hydrogène par étapes successives (Voir figure 15).

Nous pouvons observer une anomalie en ce qui concerne la densité qui devrait toujours diminuer (perte de l'oxygène puis de l'hydrogène). En fait la densité réelle diminue, passe par un minimum, puis augmente jusqu'à  $950^\circ$ . Cependant nous n'avons constaté aucun changement dans la place des anneaux du radiogramme de  $500$  à  $950^\circ$ .

Le rayon des molécules étant resté constant ainsi que la distance des nappes, il faut admettre une interpénétration des sphères moléculaires, prélude à la formation des nappes de graphite à température plus élevée.

## STRUCTURE du CHARBON MAIGRE

Le mode opératoire a été le même que celui qui a été décrit dans l'étude de l'anhracite.

L'étude dilatométrique a montré que durant le chauffage le charbon maigre garde un volume sensiblement constant (très légère contraction).

Un tableau résume les essais de résistance. A froid la résistivité du charbon maigre est beaucoup plus élevée que celle de l'antracite. Vers 700° les résultats deviennent compa-

rables, la résistivité du charbon maigre étant néanmoins toujours légèrement plus élevée.

## STRUCTURE du CHARBON MAIGRE AU-DESSOUS de 700°

L'aspect des radiogrammes fait penser aux anneaux de Fraunhofer.

L'équidistance des anneaux (différence des rayons) est de l'ordre de 2 mm, ce qui correspond à des particules de 15 Å de rayon.

| M A I G R E      (Aniche) |             |                                 | Matières volatiles    8,3 %<br>Section constante du cylindre    1,47 cm <sup>2</sup><br>Masse constante            2 g |                        |         |                               |
|---------------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------|-------------------------------|
| N° de<br>référence        | Température | Hauteur<br>en cm du<br>cylindre | Résistance                                                                                                             | Résistivité            | Densité | Obser-<br>vation              |
| 13                        | 0°          | 0,855 cm                        | > 10 × 10 <sup>6</sup>                                                                                                 | > 17 × 10 <sup>6</sup> | 1,59    | } }<br>enfournement<br>direct |
| 14                        | 300°        | 0,865 cm                        | > 10 × 10 <sup>6</sup>                                                                                                 | > 17 × 10 <sup>6</sup> | 1,57    |                               |
| 15                        | 400°        | 0,870 cm                        | > 10 × 10 <sup>6</sup>                                                                                                 | > 17 × 10 <sup>6</sup> | 1,56    |                               |
| 16                        | 500°        | 0,865 cm                        | > 10 × 10 <sup>6</sup>                                                                                                 | > 17 × 10 <sup>6</sup> | 1,57    |                               |
| 17                        | 600°        | 0,875 cm                        | 7 × 10 <sup>6</sup>                                                                                                    | 11,8 × 10 <sup>6</sup> | 1,55    |                               |
| 18                        | 700°        | 0,900 cm                        | 3750                                                                                                                   | 6150                   | 1,51    |                               |
| 19                        | 800°        | 0,830 cm                        | 1,31                                                                                                                   | 2,32                   | 1,64    |                               |
| 20                        | 900°        | 0,820 cm                        | 0,045                                                                                                                  | 0,080                  | 1,66    |                               |
| 21                        | 950°        | 0,815 cm                        | 0,020                                                                                                                  | 0,036                  | 1,67    |                               |
| 22                        | 700°        | 0,91 cm                         | 2750                                                                                                                   | 4445                   | 1,49    |                               |
| 23                        | 800°        | 0,945 cm                        | 0,851                                                                                                                  | 1,48                   | 1,61    |                               |
| 24                        | 900°        | 0,82 cm                         | 0,0349                                                                                                                 | 0,063                  | 1,66    |                               |
| 25                        | 950°        | 0,82 cm                         | 0,019                                                                                                                  | 0,034                  | 1,66    |                               |

A  $700^\circ$  le radiogramme se modifie et les anneaux de diffusion donnent un rayon particulière de  $4,8 \text{ \AA}$ .

A 800° le spectre d'anneaux des cokes (particules de 3 Å de rayon) subsiste seul.



## STRUCTURE du CHARBON DEMI-GRAS

Nous avons employé un demi-gras à 19,5 % de matières volatiles (non cokéfiabie). Le mode opératoire a été le même que celui qui a été décrit lors de l'étude sur l'anhracite. L'étude dilatométrique montre un début de fusion à 439°, une contraction de 26,66 % à 464° (point bas) et une fin de fusion à 495° avec une dilatation de 8,3 %. Le boursoufflement - c'est le terme technique employé industriellement - est donc égal à 26,6 % + 8,3 % = 35 %. (voir figure 16).

Un tableau résume les essais de résistivité. A froid la résistivité dépasse de beaucoup celle de l'anhracite, vers 700° elle devient égale et reste ensuite nettement inférieure.

L'aspect des radiogrammes du charbon froid fait penser aux anneaux de Fraunhofer. L'équidistance des anneaux (différence des rayons) est de l'ordre de 2 mm, ce qui correspond à des particules de 15° environ (constituant A).

| <div> <div>1/2 GRAS A</div> <div> Matières volatiles 11,8 %<br/> Section constante du cylindre 1,47 cm<sup>2</sup><br/> Masse constante de l'échantillon 2 g </div> </div> |             |                     |                       |                        |         |                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------|------------------------|---------|-----------------------|
| N° de référence                                                                                                                                                            | Température | Hauteur du cylindre | Résistance            | Résistivité            | Densité |                       |
| 26                                                                                                                                                                         | 0°          | 0,87                | 10 × 10 <sup>6</sup>  | 17 × 10 <sup>6</sup>   | 1,564   | } Enfournement direct |
| 27                                                                                                                                                                         | 300°        | 0,865               | 10 × 10 <sup>6</sup>  | 17 × 10 <sup>6</sup>   | 1,573   |                       |
| 28                                                                                                                                                                         | 400°        | 0,85                | 10 × 10 <sup>6</sup>  | 17 × 10 <sup>6</sup>   | 1,601   |                       |
| 29                                                                                                                                                                         | 500°        | 0,855               | 10 × 10 <sup>6</sup>  | 17 × 10 <sup>6</sup>   | 1,592   |                       |
| 30                                                                                                                                                                         | 600°        | 0,86                | 1,9 × 10 <sup>6</sup> | 3,24 × 10 <sup>6</sup> | 1,582   |                       |
| 31                                                                                                                                                                         | 700°        | 0,89                | 3500                  | 5780                   | 1,529   |                       |
| 32                                                                                                                                                                         | 800°        | 0,82                | 0,346                 | 0,620                  | 1,659   |                       |
| 33                                                                                                                                                                         | 900°        | 0,77                | 0,0247                | 0,047                  | 1,767   |                       |
| 34                                                                                                                                                                         | 950°        | 0,78                | 0,014                 | 0,0266                 | 1,744   |                       |
| 35                                                                                                                                                                         | 700°        | 0,855               | 2000                  | 3440                   | 1,592   |                       |
| 36                                                                                                                                                                         | 800°        | 0,84                | 1,26                  | 2,20                   | 1,620   |                       |
| 37                                                                                                                                                                         | 900°        | 0,77                | 0,0303                | 0,0585                 | 1,767   |                       |
| 38                                                                                                                                                                         | 950°        | 0,76                | 0,0122                | 0,0236                 | 1,790   |                       |

Le voile central de diamètre 36 mm environ montre, en outre, la présence de molécules de rayon variable de rayon moyen 3 Å (voir Partie Théorique). C'est le constituant B.

Le constituant B fond vers 440° et est volatilisé à 500°. Les gaz s'échappent assez facilement à cette température, étant donné la grosseur des molécules du constituant A.

Le constituant A donne à 700° les molécules de coke en C<sub>12</sub>; les atomes de carbone restant du cracking des bitumes sont insuffisam-

ment nombreux pour relier fortement entre elles ces molécules. Le coke obtenu est encore pulvérulent.

Nous avons noté à 500° et 600° une structure intermédiaire (rayon des particules: 6 Å) sur laquelle nous reviendrons à propos des charbons 3/4 gras.

Le chauffage rapide donne, pour des températures égales, sensiblement les mêmes structures.

## STRUCTURE du CHARBON TROIS-QUART GRAS

Ce charbon, en provenance de Dourges, donnant un bon coke métallurgique, titre 23 % de matières volatiles. Le mode opératoire est le même que précédemment. L'étude dilatométrique montre un début de fusion à 395°, une contraction de 30 % à 439°, une dilatation de 86,6 % à 470°. Le boursofflement est donc égal à 30 % + 86,6 % = 116,6 %. Notons que le phénomène dilatométrique s'étend sur un intervalle de température de 470° - 395° = 75°. Il n'était que de

495° - 439° = 56° pour le charbon 1/2 gras. (Voir figure 17). Notons également que les températures extrêmes 470° et 395° sont légèrement plus basses que dans le cas précédent (495° et 439°). Un tableau résume les essais de résistivité. A froid la résistivité dépasse notablement celle de l'anhracite. Elle devient égale à 670° et reste ensuite nettement inférieure. Elle est toujours inférieure à celle des charbons maigre et 1/2 gras (voir figure 18).

| CHARBON 3/4 GRAS<br>donnant le coke métallurgique de Dourges |             |                     | Matières volatiles 23,00 %<br>Section constante du cylindre 1,47 cm <sup>2</sup><br>Masse constante de l'échantillon 2 g |                    |         |                       |
|--------------------------------------------------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------|-----------------------|
| N° de référence                                              | Température | Hauteur du cylindre | Résistance                                                                                                               | Résistivité        | Densité |                       |
|                                                              | 0°          |                     | $> 10 \times 10^6$                                                                                                       | $> 18 \times 10^6$ |         |                       |
| 39                                                           | 300°        | 0,80                | $> 10 \times 10^6$                                                                                                       | $> 18 \times 10^6$ | 1,70    |                       |
| 40                                                           | 400°        | 0,83                | $> 10 \times 10^6$                                                                                                       | $> 18 \times 10^6$ | 1,64    |                       |
| 41                                                           | 500°        | 0,78                | $> 10 \times 10^6$                                                                                                       | $> 18 \times 10^6$ | 1,74    |                       |
| 42                                                           | 600°        | 0,81                | $0,8 \times 10^6$                                                                                                        | $1,45 \times 10^6$ | 1,68    |                       |
| 43                                                           | 700°        | 0,82                | 795                                                                                                                      | 1425               | 1,66    |                       |
| 44                                                           | 800°        | 0,74                | 0,178                                                                                                                    | 0,3535             | 1,84    |                       |
| 45                                                           | 900°        | 0,70                | 0,0129                                                                                                                   | 0,0270             | 1,94    |                       |
| 46                                                           | 950°        | 0,70                | 0,0061                                                                                                                   | 0,0128             | 1,94    |                       |
| 47                                                           | 700°        | 0,81                | 1400                                                                                                                     | 2540               | 1,68    | } Enfournement direct |
| 48                                                           | 800°        | 0,78                | 0,472                                                                                                                    | 0,890              | 1,74    |                       |
| 49                                                           | 900°        | 0,72                | 0,0330                                                                                                                   | 0,0673             | 1,89    |                       |
| 50                                                           | 950°        | 0,695               | 0,0094                                                                                                                   | 0,0199             | 1,96    |                       |

L'aspect du radiogramme à froid fait penser aux anneaux de Fraunhofer. L'équidistance des anneaux (différence des rayons) est de l'ordre de 2 mm, ce qui correspond à des particules de 15 Å environ (constituant A). Le voile central de diamètre 36 mm environ montre en outre la présence de particules de rayons variables et de rayon moyen 3 Å (voir Partie Théorique). C'est le constituant B beaucoup plus abondant que dans le cas des charbons 1/2 gras (voile beaucoup plus accentué).

Le constituant B fond vers 390° et est volatilisé à 470°. Mais dès 400° nous voyons apparaître pour le constituant A une nouvelle structure avec des anneaux dont l'équidistance (différence des rayons) est de 5 mm environ ce qui correspond dans l'hypothèse simple de diffusion à l'infini (anneaux de Fraunhofer) à des particules dont le rayon est de l'ordre de 6 Å (structure voisine de l'anthracite froid?). Nous avons déjà observé cette structure intermédiaire pour les charbons 1/2 gras à 500° et 600°. Elle était moins nette (en fait, superposition de deux structures dues à des particules de rayon 15 Å et 6 Å) mais le constituant B étant moins abondant il était alors possible d'observer directement les deux premiers anneaux de diamètre 17 et 28 mm alors que nous ne pouvons plus le faire ici. Il faut noter qu'à partir de 500° il y a encore du constituant B dans le charbon 3/4 gras mais le diamètre du voile central devient plus petit (34 mm) et son intensité est beaucoup diminuée. Nous devons donc admettre qu'après la volatilisation à 470° du constituant B les gaz résul-

tants n'ont pu s'échapper qu'en partie. L'explication semble être la suivante:

Le constituant A est, à cette température, formé de particules de rayon 6 Å (rayon beaucoup plus petit que le rayon de 15 Å rencontré à la même température pour les particules A du charbon 1/2 gras). Les gaz sont abondants et rencontrent ces petites particules qui, durant la fusion du constituant B, se sont groupées en assemblage compact pratiquement imperméable aux gaz. Le charbon, après la contraction due à la fusion du constituant B, gonfle, une partie seulement des gaz sont libérés, l'autre partie est plus ou moins "crackée" et crée des liaisons carbonées entre les particules A de rayon 6 Å. Vers 650° les particules A de rayon 6 Å donnent naissance à des particules plus petites de rayon 3 Å qui restent unies par des liaisons carbonées. De l'hydrogène se dégage (Cf. évolution de l'anthracite à 500°). Le coke obtenu est à la fois dur et poreux (conséquence du gonflement). Après 650° le coke métallurgique ne donne pratiquement plus de matières volatiles.

En résumé le charbon 3/4 gras, géologiquement plus jeune que le charbon 1/2 gras, a néanmoins, sous l'effet de la température, une évolution légèrement plus rapide. Le charbon 1/2 gras lui même est, dès 700°, constitué par des particules de rayon 3 Å alors que le maigre n'y arrive qu'à 800°. Faut-il voir dans ces phénomènes une influence catalytique des bitumes (constituant B)? Le chauffage rapide donne, pour des températures égales, sensiblement les mêmes structures.

## STRUCTURE du CHARBON GRAS

Ce charbon, en provenance de Marles, n'est pas cokéifiable. Les difficultés techniques (entraînement d'une partie du charbon avec les gaz) n'ont pas permis aux laboratoires de l'O.R.C.I.S. d'effectuer les essais habituels de dilatométrie et de résistivité, essais qui nécessitent une assez grande quantité de matière (plusieurs grammes) portée à une température bien définie.

L'aspect du radiogramme à froid fait penser aux anneaux de Fraunhofer, l'équidistance des anneaux (différence des rayons) de l'ordre de 1,5 mm correspond à des particules de 20 Å environ (constituant A). Le voile central, de diamètre 36 mm environ, montre en outre la présence de particules de rayons variables et de rayon moyen 3 Å (voir Partie Théorique). C'est le constituant B assez abondant (voile central assez accentué).

A 600° les anneaux de diamètres 42, 50, 58, 66 mm montrent la naissance de particules de rayon 7.5 Å (constituant A). Le constituant B ne semble pas modifié.

A 700° des anneaux montrent la naissance de particules de rayon 6 Å (voir l'étude faite pour les charbons 3/4 gras). Ces particules représentent la nouvelle forme du constituant A. Le constituant B ne semble toujours pas modifié. Ce n'est qu'à 950° que le constituant A commence à se dépolymériser une fois de plus en donnant les particules de rayon 3 Å. En fait on observe à cette température sur le même radiogramme:

1) Les anneaux correspondant à des particules de rayon 6 Å.

2) Les anneaux du coke de diamètre 36, 58,

80, 106 mm, beaucoup plus larges que les précédents et correspondant à des particules de rayon 3 Å.

Le constituant B existe encore à cette température mais beaucoup moins abondant que précédemment (voile central faible).

L'enfournement direct ne semble pas modifier ces transformations, c'est-à-dire que pour des températures égales on obtient sensiblement les mêmes structures.

En résumé le constituant A est plus complexe au départ à 0° que pour les charbons 3/4 gras (particules de rayon 20 Å au lieu de 15 Å). La dépolymérisation du constituant A ne fait apparaître les particules de rayon 6 Å qu'à 700° (au lieu de 400° pour les charbons 3/4 gras). La dépolymérisation du constituant A ne fait apparaître les particules de rayon 3 Å qu'à 950° (au lieu de 650° pour les charbons 3/4 gras).

Signalons une cause d'erreur possible dans l'interprétation des radiogrammes: chaque décomposition du constituant A s'accompagne vraisemblablement d'une formation de particules de rayons variables. D'où deux hypothèses possibles:

1) Le constituant B serait de même nature que dans les charbons cokéifiables mais en plus faible quantité. Les matières volatiles proviendraient surtout des décompositions successives du constituant A plus complexe à froid dans les charbons gras que dans les autres charbons.

2) Le constituant B, abondant à froid, ne serait pas de même nature que dans les charbons 3/4 gras. Il serait plus résistant à la cha-

leur, peu fusible et sans effet catalytique sur les décompositions du constituant A.

Dans la première hypothèse le charbon n'est pas cokéifiable parce qu'il ne fond pas suffisamment et que les gaz provenant de la décomposition du constituant B vers 500° s'échappent facilement étant donné qu'à cette température les particules du constituant A ont un grand rayon (20 Å) et ne forment pas un assemblage compact.

Dans la seconde hypothèse la présence du constituant B résistant à la chaleur rendrait le charbon gras pratiquement imperméable aux gaz et ceux qui proviennent des décompositions de A feraient littéralement éclater la masse.

La première hypothèse semble, dans l'en-

semble, rendre mieux compte des propriétés des charbons gras. En particulier le simple ramollissement de la masse constaté vers 400° s'expliquerait par le fait que la teneur en bitumes est insuffisante pour porter toute la matière à l'état semi-liquide. Elle semble satisfaisante, ainsi que nous le verrons dans nos conclusions, si on admet une évolution géologique des charbons suivant le processus d'une théorie évolutionniste:

Tourbes → Lignites → Charbons gras → 3/4 gras → 1/2 gras → Maigre → Anthracite.

La seconde hypothèse implique beaucoup plus une théorie fixiste suivant laquelle les charbons se seraient formés une fois pour toutes avec leurs caractères actuels.

## CONCLUSIONS

Le but de notre travail a été l'étude des structures des charbons aux différentes températures. Pour cela nous avons imaginé une méthode d'interprétation des radiogrammes et sommes arrivés aux résultats suivants:

### I - A LA TEMPERATURE ORDINAIRE

A - Tous les charbons contiennent un élément de base que nous avons appelé le "constituant A". Ce constituant est formé de particules (vraisemblablement des molécules) de rayon bien déterminé pour un charbon donné mais variable d'un charbon à l'autre. Ce rayon est de 20 Å° pour le charbon gras examiné, 15 Å° pour les charbons 3/4 gras, 1/2 gras, maigre, et 5,7 Å° pour l'anthracite. Une formule, possible pour l'enthracite, serait  $C_{84} H_{36}$ .

B - Tous les charbons contiennent un élément formé de petites molécules de rayons variables et de rayon moyen 3 Å°. Nous l'avons appelé le "constituant B". Dans l'industrie il prend le nom de "bitumes". Il est vraisemblablement constitué par des hydrocarbures à caractère cyclanique.

Dans le charbon gras l'élément B est assez abondant. Il l'est beaucoup plus dans les charbons 3/4 gras. Sa quantité va ensuite en diminuant pour devenir pratiquement nulle dans les anthracites.

C - Tous les charbons contiennent dès la température ordinaire des molécules en  $C_{12}$  (rayon constant 3 Å°). Ces molécules existent en faible quantité dans les charbons peu évolués (gras, 3/4 gras). Elles deviennent de plus

en plus abondantes dans les 1/2 gras, les maigres et les anthracites.

Peut-on établir un lien entre cette classification et la classification de Mary Stopes?

On peut imaginer que le constituant A est le vitrain, les molécules  $C_{12}$  formant le fusain (élément inerte qui ne change pas lors de la cokéfaction). Les mélanges des constituants A et B donneraient les constituants hétérogènes: clarain et durain. Mais les constituants macroscopiques sont trop mal définis pour que ce parallèle ait plus qu'une valeur indicative.

### II - A TEMPERATURES VARIABLES

Lorsque l'on chauffe les charbons le constituant A devient plus simple, son rayon diminuant. A température élevée il donne finalement les particules en  $C_{12}$ . Ces particules peuvent être alors indépendantes (anthracite à chaud, charbons maigres à chaud, 1/2 gras à chaud, gras à chaud) ou réunies par des liaisons carbonées provenant du cracking des bitumes (cokes métallurgiques). A très hautes températures (plus de 1.000°) elle donneront naissance au graphite.

Dans le cas des anthracites nous partons d'un constituant A déjà très évolué (rayon 5,7 Å°) et la transformation qui s'effectue dès 500° est très simple:



Dans le cas des charbons maigres elle est vraisemblablement du même genre. Pour les au-

tres charbons ces transformations s'effectuent avec libération de matières volatiles (hydrocarbures de nature variable suivant la température) et également oxyde de carbone et gaz carbonique provenant de l'oxygène que contient alors le constituant A très complexe.

Il est séduisant de prétendre comme l'ont fait certains auteurs (Gillet) que la carbonisation des houilles est un raccourci de leur évolution géologique. En fait, en chauffant le charbon nous hâtons considérablement une évolution qui a dû se poursuivre pour les charbons naturels durant des millions d'années, à température moyenne, et sous de fortes pressions. Il est probable que dans la nature une partie au moins des bitumes proviennent alors de la simplification du constituant A, alors qu'en chauffant le charbon gras la température nécessaire à la décomposition du constituant A fait que ces bitumes sont libérés sous forme de matières volatiles et qu'ils ne présentent alors aucun rôle cokéfiant.

Peut-on déduire de nos recherches des applications industrielles? Il semble qu'elles peuvent permettre d'améliorer le briquetage sans liant et la fabrication du coke métallurgique. Mais nous ne pouvons, pour l'instant, que donner des idées générales susceptibles d'orienter les recherches et il serait absolument nécessaire pour les préciser de les confronter constamment avec les résultats donnés par l'expérience. Les essais ne peuvent se faire dans un laboratoire ordinaire, si bien outillé soit-il, l'expérimentation au stade industriel, ou tout au moins semi-industriel, s'impose.

Ces idées générales seront exposées dans ma seconde thèse et rédigées s'il m'est un jour possible de les vérifier expérimentalement. Elles permettent d'ores et déjà de justifier les procédés, plus ou moins empiriques, utilisés actuellement.

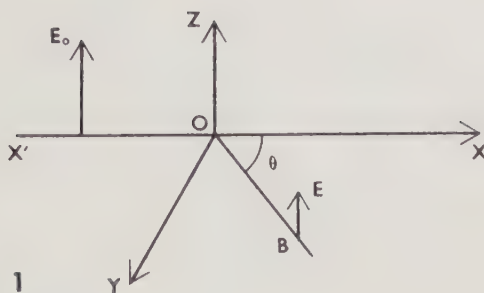


figure 1

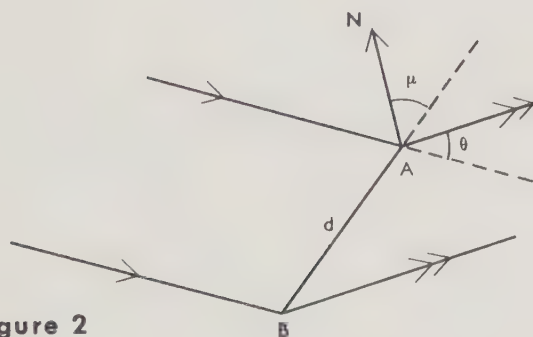


figure 2

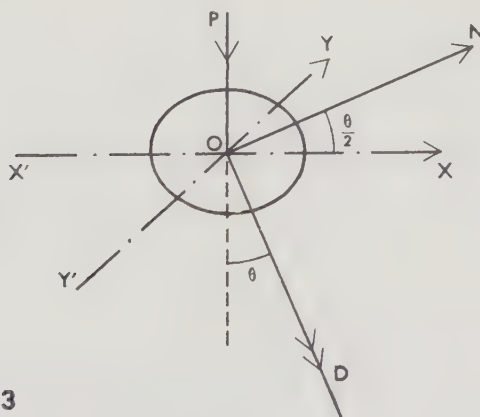
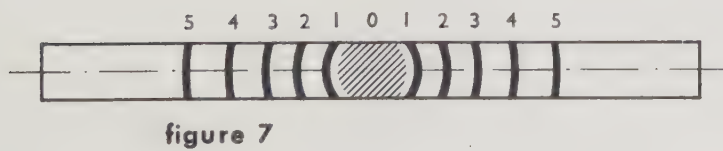
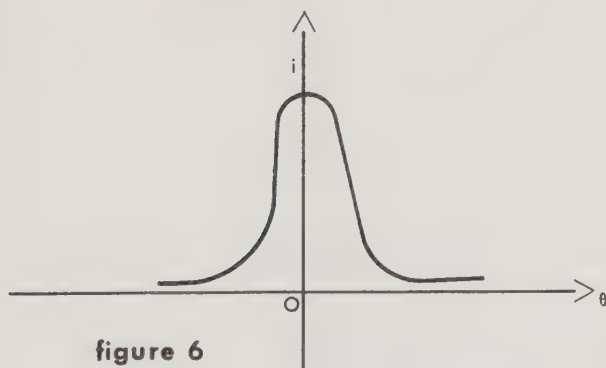
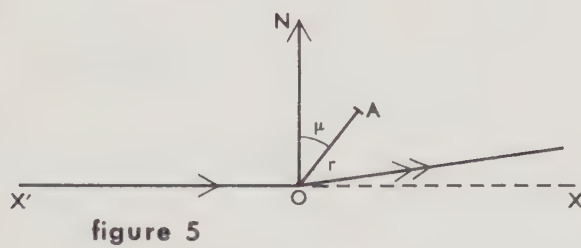
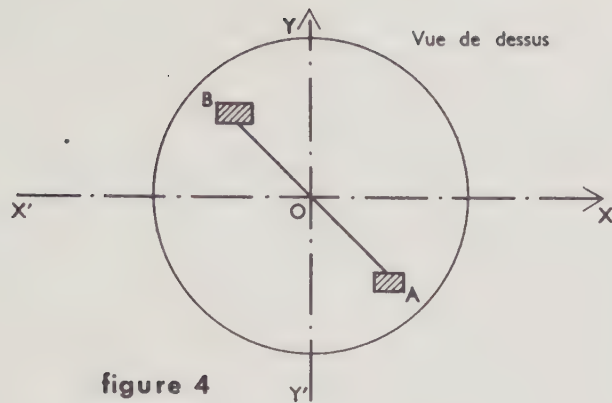


figure 3







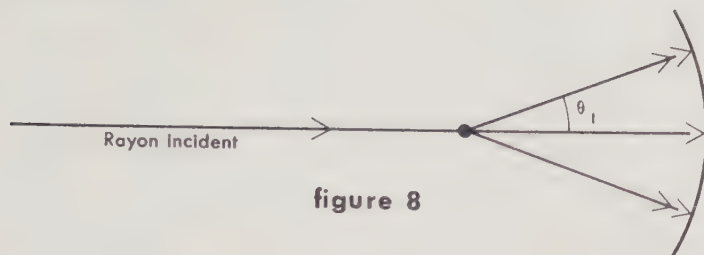


figure 8

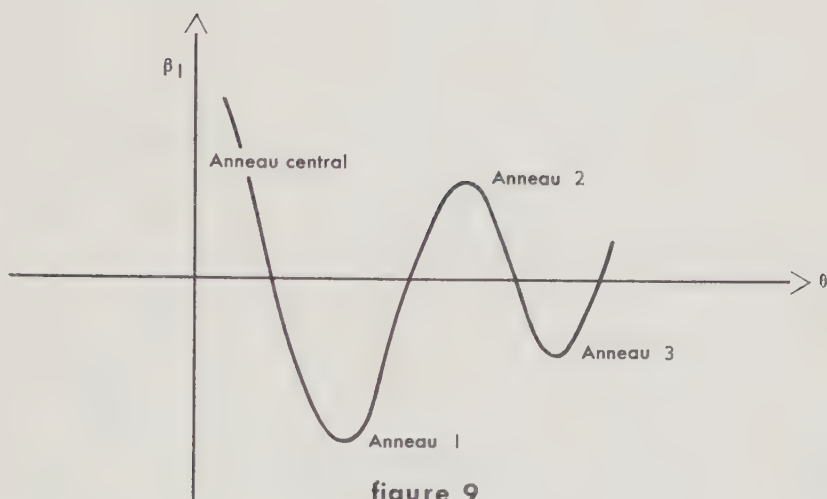


figure 9

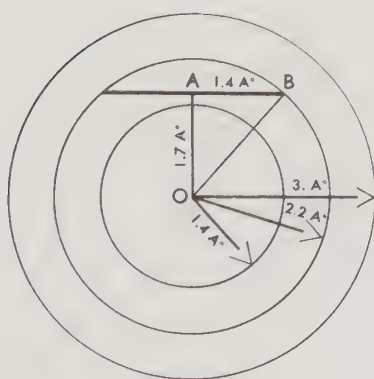


figure 10



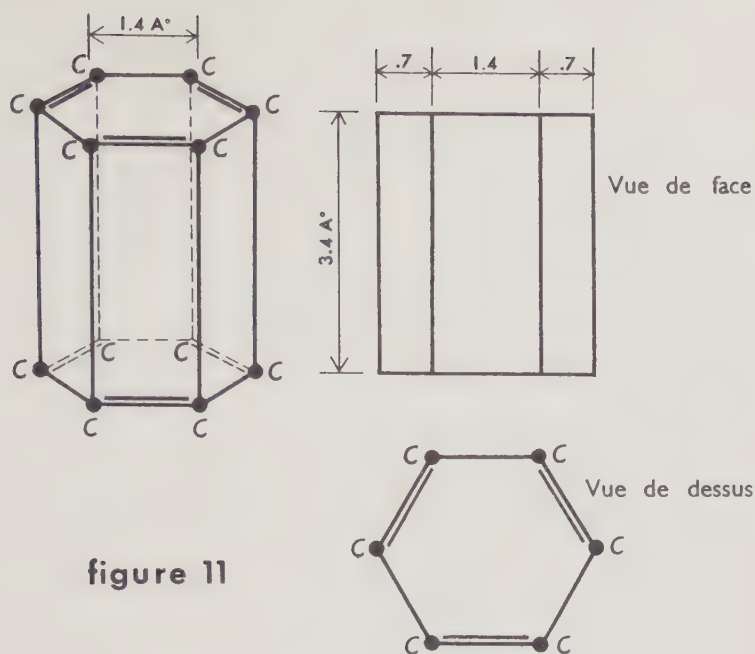


figure 11

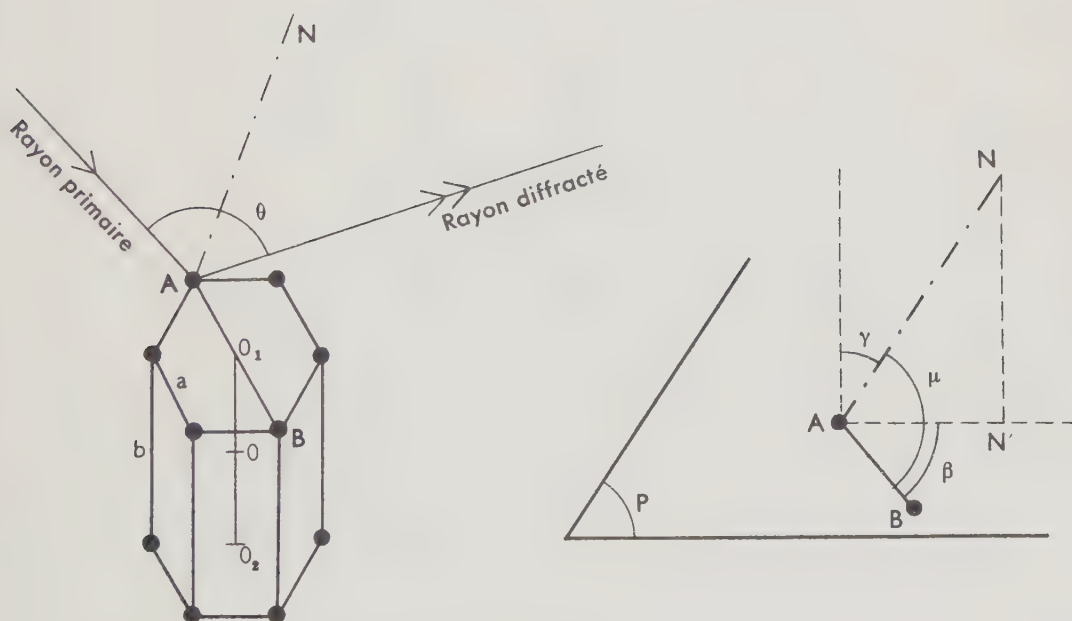


figure 12

- P Plan de l'hexagone
- $\theta$  Angle du rayon primaire et diffracté
- AN Bissectrice de leur angle



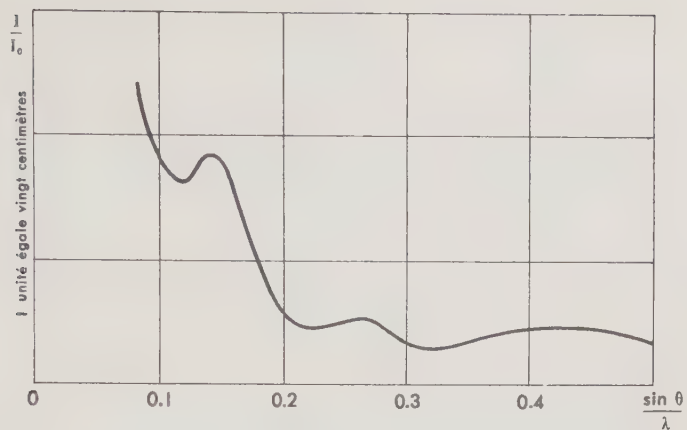


figure 13

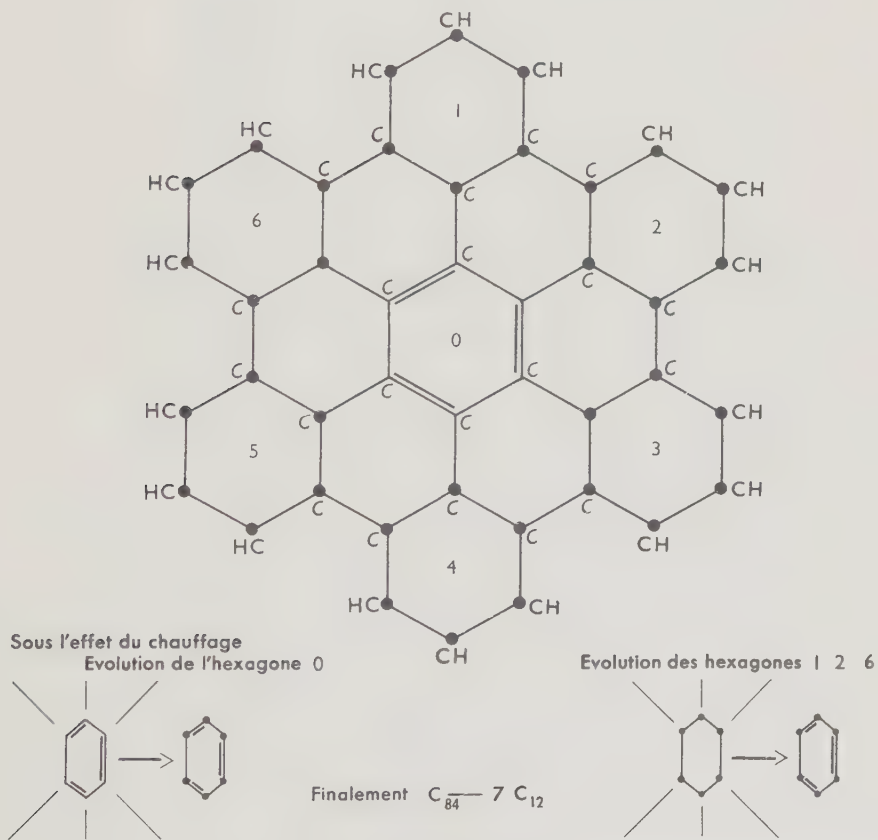


figure 14



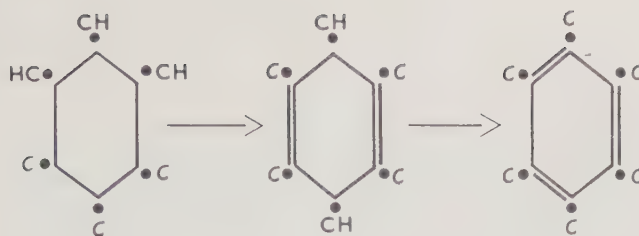


figure 15

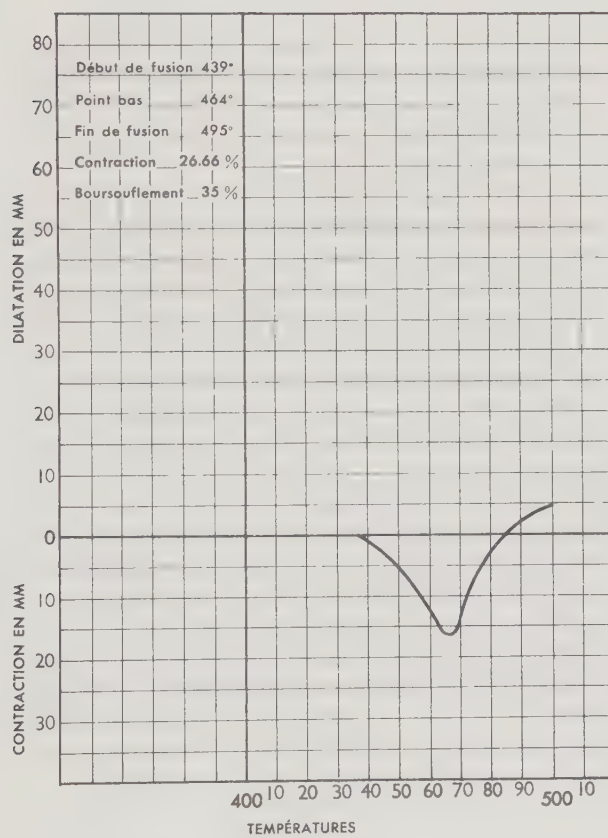


figure 16



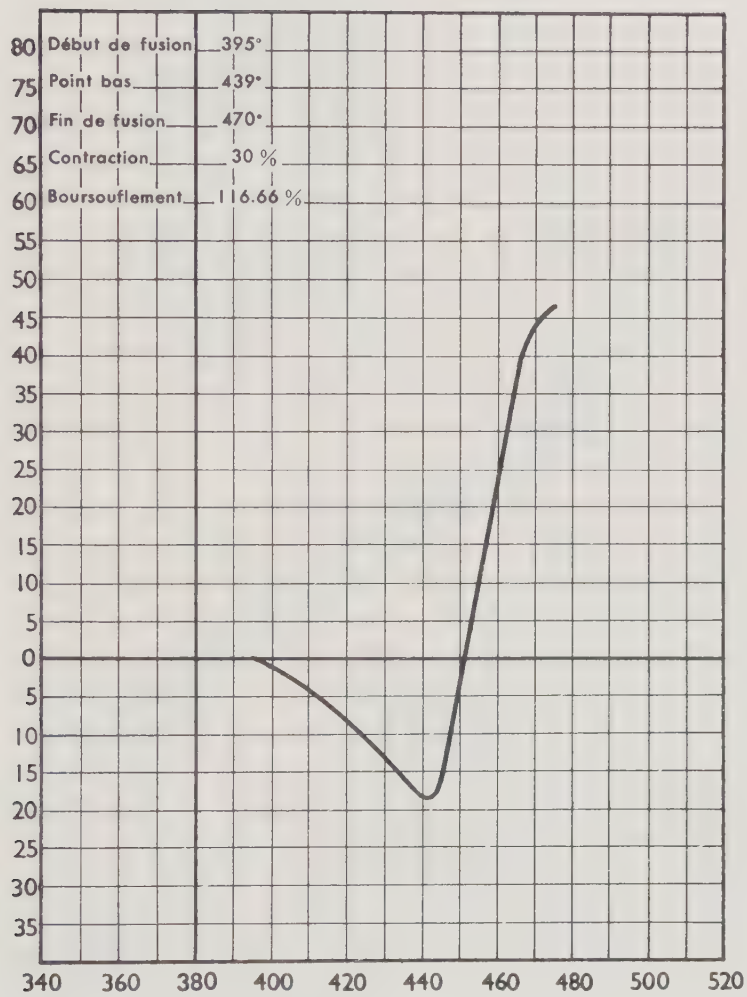


figure 17



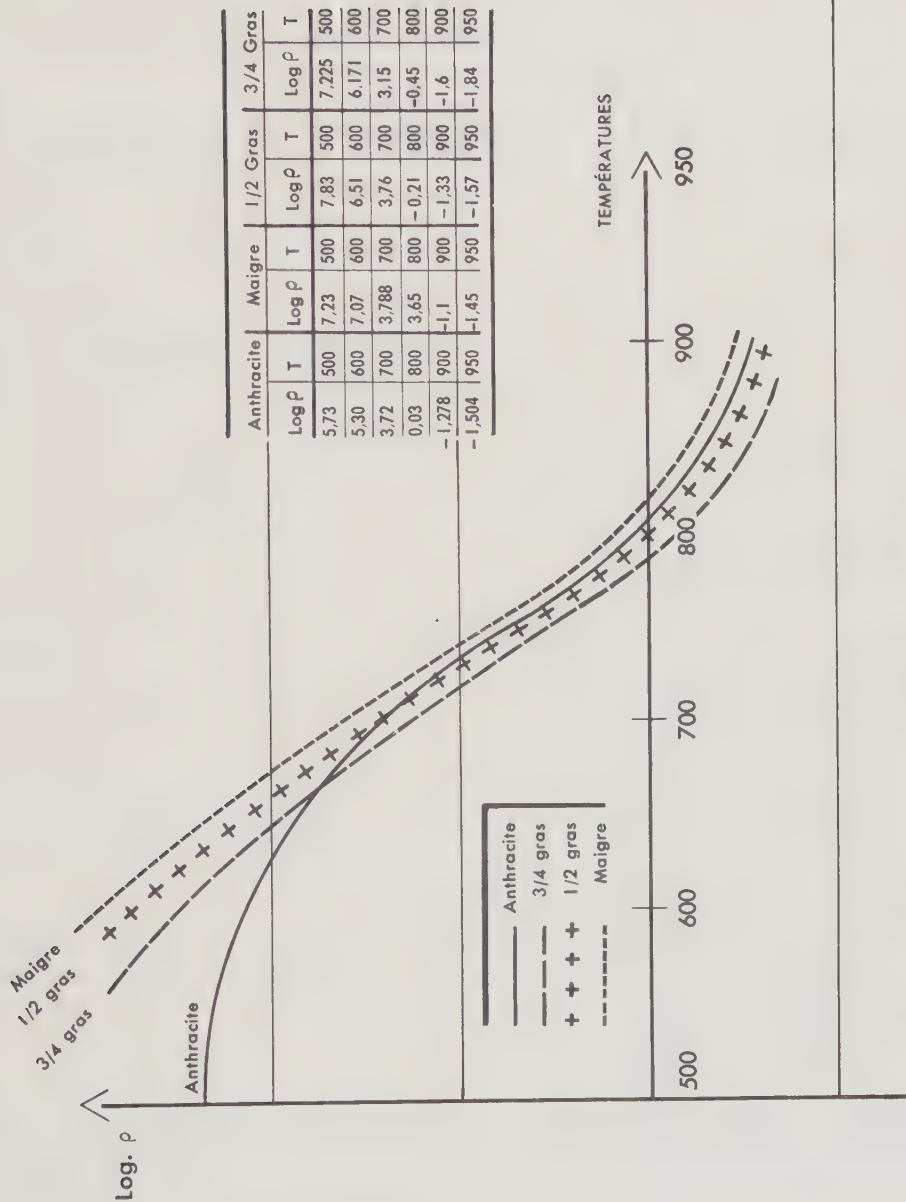


figure 18



# BIBLIOGRAPHIE

## I - DOCUMENTATION GENERALE

- BRASSEUR - Structure moléculaire des corps solides (Hermann)
- BRASSEUR - Rayons X (Masson)
- Maurice de BROGLIE - Rayons X (Blanchard)
- BRUHAT - Optique (Masson)
- Yvette CAUCHOIS - Extension de la spectrographie des Rayons X (thèse: 1933)
- Geneviève DARMOIS - Le corps solide (P.U.F.)
- DAUVILLIER - Technique des rayons X (Blanchard)
- DUBRISAY - Phénomènes colloïdaux (Colin)
- GUINIER - Radiocristallographie (Dunod)
- ROCARD - Electricité (Masson)
- ROCARD - Etude sur la visibilité (Editions d'optique)
- THIBAUD - Rayons X (Colin)
- Handbuch Physik tome 22
- Handbuch der chemischen Physik tome 9
- Handbuch Experimentalphysik tomes 23, 24<sub>1</sub> 24<sub>2</sub>.

## II - LE CHARBON (ouvrages généraux)

- BECK - Goudron de Houille (P.U.F.)
- DUPARQUE - Structure microscopique des charbons (mém. Soc. géologique du Nord t. XI 2 volumes 1933)
- DUPARQUE - Caractères pétrographiques des roches stériles et combustibles (Archives I.M.L. 1947)
- DUPONT - Chimie Industrielle Tome 1 (Gauthier-Villars)
- LOMBARD - Le Charbon (Dunod)
- PRUVOST - Carbonifère et Permien (cours en Sorbonne)

- VEROLA - Combustions et combustibles (Colin)
- VILLEMART-CHAUX - Grandes Fonctions de la C.O. (Dunod)
- WILSON - Charbon, coke et sous produits (Béranger)

## III - LE CHARBON (ouvrages spécialisés)

- ALPERN - L'analyse pétrographique des charbons (publications "C.E.R.C.H.A.R.")
- BRUSSET-DEVAUX-GUINIER - Etude de quelques charbons par la diffusion des rayons X sous de très petits angles (Comptes rendus Académie des Sciences 1943 page 152)
- "C.E.R.C.H.A.R." - Rapports d'activité 1950-1953
- CHERADAME - Utilisation des charbons flambants franco-sarrois à la production de coke métallurgique (publications "C.E.R.C.H.A.R.")
- DRYDEN-GRIFFITH - Quantitative Estimation of the changes in chemical Structure of Coals during Metamorphism (The British coke Research association)
- GILLET - Revue Universelle des Mines 2,4, 1946 Chimie et Industrie vol. 71 N° 3 page 482
- KITAZAKI - Contribution from the research institute for Natural Resources N° 518
- MERTINS - "Über den Feinbau natürlicher Kohlen" Braunkohle Octobre 1952 pages 353-366
- NIKOLAIEV - Une méthode de laboratoire permettant de déterminer l'aptitude des charbons à la cokéfaction (C.R. de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Mai 1952 pages 749-759)
- RILEY - The Genesis of coking coals (The British coke research association)
- RUSTON - X Ray Investigation of microcrystalline Graphitic Carbon - "Fuel" Janvier 1953 N° 1
- SWIETOSLAWSKI - Coke formation process and physicochemical properties of Coals - Traduction J. Aubert Publications "C.E.R.C.H.A.R."



## **DEUXIÈME THÈSE**

---

**Propositions données par la Faculté**

**APPLICATIONS à la COKÉFACTION INDUSTRIELLE.**

**Vu et approuvé:**

**Paris, le 22 AVRIL 1956**

**Le Doyen de la Faculté des Sciences,**

**J. PERES**

**VU**

**et Permis d'imprimer:**

**Le Recteur de l'Académie  
de Paris,**

**Jean SARRAILH**





Service Photographique  
du  
C.N.R.S.  
Paris , Juin 1959  
59004



